

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009669 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 61/12, C07D 333/18, 333/20
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008900
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 14 日 (14.07.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-210221 2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋合
成工業株式会社 (TOYO GOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
272-0012 千葉県 市川市上妙典 1603 Chiba (JP).
(72) 発明者; および
(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小原 智

(OBARA, Satoru) [JP/JP]; 〒270-1609 千葉県 印旛郡印
旛村若萩 4 丁目 2-1 東洋合成工業株式会社 感光
材研究所内 Chiba (JP). 多田 健太郎 (TADA, Kentaro)
[JP/JP]; 〒270-1609 千葉県 印旛郡印旛村若萩 4 丁目
2-1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内 Chiba
(JP).

(74) 代理人: 栗原 浩之 (KURIHARA, Hiroyuki); 〒150-
0012 東京都 渋谷区 広尾 1-3-15 岩崎ビル 7F 栗原国
際特許事務所 Tokyo (JP).

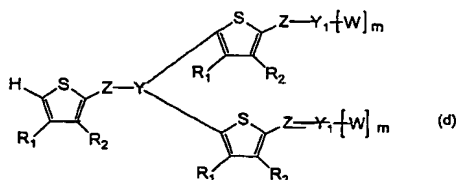
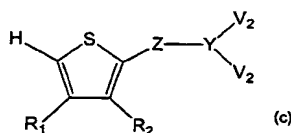
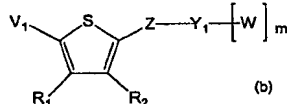
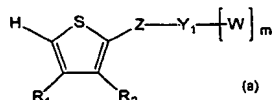
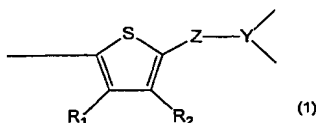
(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DENDRIMER, BUILDING BLOCK COMPOUND, AND PROCESS FOR PRODUCING THIOPHENE COMPOUND

(54) 発明の名称: デンドリマーの製造方法及びビルディングブロック化合物並びにチオフェン系化合物の製造方法



(57) Abstract: A process for producing by the convergent method a dendrimer having repeating structural units represented by the following general formula (1) which each comprises a linear moiety comprising a thienylene structure and a branched moiety (Y) comprising an optionally substituted trivalent organic group. The process comprises: a reaction step (1) in which the α -position hydrogen of the thiophene ring of a compound (a) shown below having a thienylene structure constituting an end part is converted to an active group V_1 which undergoes the Suzuki cross-coupling reaction to thereby form a compound (b) shown below; a reaction step (2) in which a compound (c) shown below comprising a linear moiety and the branched moiety (Y) and having in the branched moiety (Y) two active groups (V_2) which undergo the Suzuki cross-coupling reaction with the active group (V_1) is subjected to the Suzuki cross-coupling reaction with the compound (b) to obtain a compound (d) shown below; a reaction step (3) in which the α -position hydrogen of the thiophene ring of this reaction product is converted to an active group (V_1) undergoing the Suzuki cross-coupling reaction and this active group (V_1) is reacted with a compound (c) shown below to form a next-generation dendrone; and a step in which the reaction step (3) is repeated according to need to form a dendrimer.

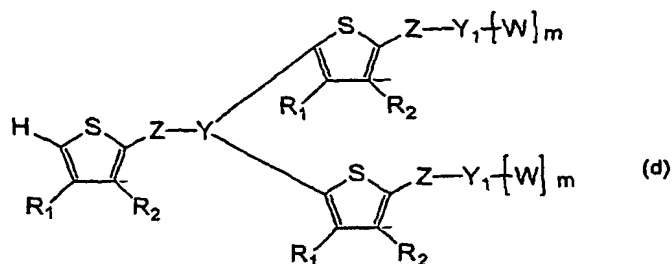
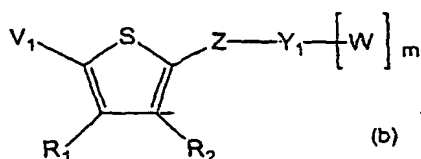
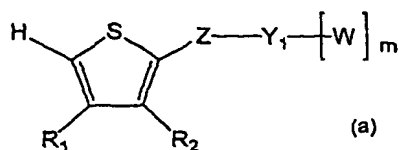
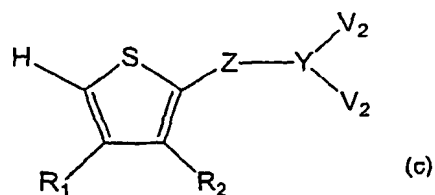
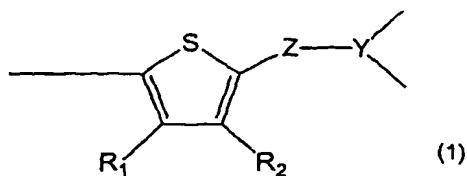
[続葉有]

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

チエニレン構造を含む線状部と置換基を有してもよい3価の有機基である分岐部Yとからなる下記一般式(1)の繰り返し構造単位を有するデンドリマーをConvergent法により製造するデンドリマーの製造方法であって、末端部分を構成するチエニレン構造を有する下記化合物(a)のチオフェン環の α 位水素をsuzukiクロスカップリング反応する活性基 V_1 に変換して下記化合物(b)とする反応工程1と、線状部及び分岐部Yを有すると共に分岐部Yに前記活性基 V_1 とsuzukiクロスカップリング反応する2つの活性基 V_2 を有する下記化合物(c)と前記化合物(b)とをsuzukiクロスカップリング反応させて下記化合物(d)を得る反応工程2と、この生成物のチオフェン環の α 位水素をsuzukiクロスカップリング反応する活性基 V_1 に変換すると共にこれに下記化合物(c)を反応させて次世代のデンドロンを得る反応工程3と、この反応工程3を必要に応じて繰り返してデンドリマーとする工程とを具備する。



明 細 書

デンドリマーの製造方法及びビルディングブロック化合物並びにチオフエン系化合物の製造方法

5

技術分野

本発明は、化学分野、医薬分野、電子材料分野などにおいて、種々の高機能材料の創製に有用な高分子材料として期待される、チエニレン構造を有する新規なデンドリマーの製造方法およびそのビルディングブロックとなる化合物並びにチ

10 オフエン系化合物の製造方法に関するものである。

背景技術

デンドリック高分子は、その高度に枝分かれした構造のため、従来の鎖状高分子とは異なる物理的、化学的性質および機能が期待されている。デンドリック高

15 分子は大きく分けてデンドリマーとハイパーブランチポリマーに分けることができる。デンドリマーは規則的に制御された分岐構造を有するもので、一般的には中心構造となる核（コア）または開始点から、放射状かつ規則的に枝分かれした構造を有し、その分子量はほぼ単一であることから、種々の分子量の混合物である従来の高分子とは大きく異なる。低粘度性、高溶解性、非晶性などの特徴的な

20 性質を持っており、その応用が注目されている。また、外殻部となる末端基や中心部となる核に様々な機能基を導入することで、新規な機能を発現させるといった研究が盛んに行なわれている。一方、ハイパーブランチポリマーは構造の規則性がデンドリマーほど精密ではなく、分子量や分岐度の異なる化合物の混合物である。

25 デンドリック高分子の合成法には、開始点あるいは核から順次枝を伸ばしていく「Divergent法」、末端から分岐ユニットをつなぎ合せて最後に開始点あるいは核に結合させる「Convergent法」、さらに AB_2 型の多官能モノマーの自己縮合（ここでAとBは互いに反応する官能基を示す）などの方法が知られている。 AB_2 型の多官能モノマーの自己縮合は、分子量分布を持ったハイパーブランチ

ポリマーの合成に利用される。「Divergent法」および「Convergent法」は、主にほぼ単一の分子量を持つデンドリマーの合成に利用される。「Divergent法」では反応点が常に最外殻にあり世代が進行すればするほど反応点の数が増加するために、欠陥が残りやすく、またそれを防ぐために過剰の反応試薬を必要とするなどの欠点がある。一方、「Convergent法」は過剰の原料を必要とせず合成中間体の精製も比較的容易である利点を有し、欠陥がなく高純度のデンドリマーを効率的に合成するには非常に有効な手段となっている (J. M. J. FrechetらChem. Rev. 101, 3819-3867(2001)参照)。

上記した「Convergent法」により合成されるデンドリマーの繰り返し構造は、主にポリアリールエーテル、ポリアリールアルキレン、ポリアリーレン、ポリアルキルエーテル、ポリアリールアルケン、ポリアミド、ポリカーボナートなどがある。より具体的にはポリベンジルエーテル、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニルアセチレン等が知られている。デンドリマーは中心構造となる核、外殻となる末端基、内部の骨格形成する繰り返し構造の組合せにより、多様な機能の発現が期待できる。従って、デンドリマーの繰り返し構造は、機能材料としての特徴に大きな影響を与えるため、より多くの構造およびその効率的な合成法が強く望まれている。

一方、チエニレン構造は、優れた電気的特性を有すること、熱や光に対して安定であることなどから、導電性 π 共役系ポリマーまたはオリゴマーの基本構造として研究されている。デンドリック高分子の分野でも、その中心構造である核にオリゴチオフェン構造を、または外殻となる末端基にチエニル基が導入されたデンドリマーが報告されている (J. M. J. FrechetらJ. Am. Chem. Soc., 120, 10990-10991(1998)及びJ. Org. Chem., 63, 5675-5679 (1998)参照)。

チエニレン構造を繰り返し構造単位に含むデンドリマーおよび合成法としては、チエニレン骨格のみで構成される繰り返し構造単位のデンドリマーが開示されている (Chuanjin Xiaら; Organic Letters 2002, Vol. 4, No. 12, 2067-2070参照)。

この合成法はGrignard反応又はStilleカップリング反応でデンドリマーの世代を成長させるConvergent法である。しかしながら、Grignard反応を利用した場合

、Grignard反応は急激な発熱反応で進行するため、工業生産時の温度管理が難しく、さらに収率よく合成するためには厳密な水分管理も必要であり、大規模な製造には適さない。また、Stilleカップリング反応を利用した場合は、毒性が高い有機スズ化合物を使用する必要がある、収率よく合成するためには厳密な脱酸素工程が必要である。この方法も大規模製造には好適でない。また、繰り返し単位の分岐部分となるビルディングブロックは2, 3-ジプロモチオフェンのみであり、そのデンドリック構造が限定される。以上述べた以外には、チエニレン骨格の繰り返し構造単位が含まれるデンドリマー及びその合成法は知られていない。

一方、特許第3074277号公報にはチエニレン-フェニレン構造を繰り返し構造単位とするハイパーブランチポリマーが開示されている。

しかし、この製造方法はGrignard反応による重合反応を利用しているため、デンドリマーのような規則性の高い繰り返し構造を制御することは不可能である。したがって、この製造方法で合成した化合物は、一般的な高分子重合体と同様に広い分子量分布を有し、中心構造となる核や外殻となる末端基へ機能基を導入しようとしても、ランダムに導入されるため、所望の機能を得ることは難しい。

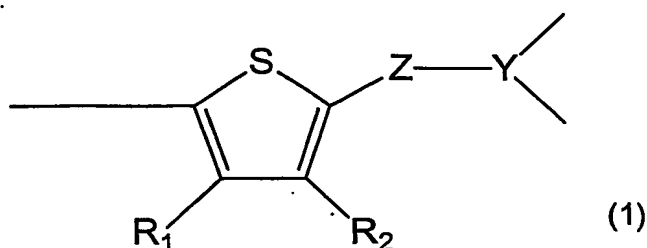
発明の開示

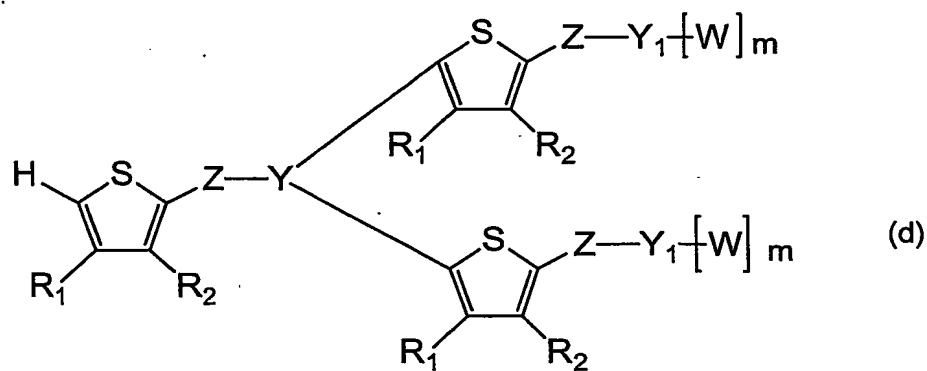
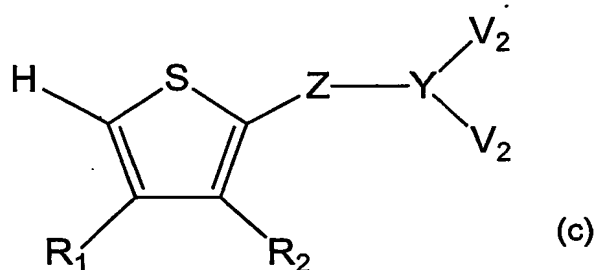
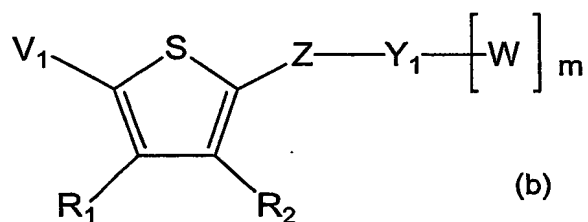
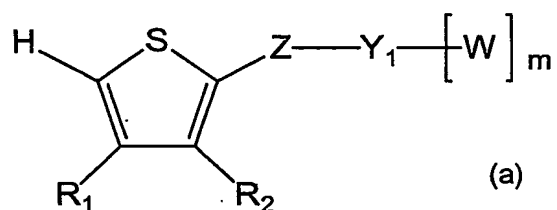
本発明はこの様な事情に鑑み、「Convergent法」によりチエニレン構造を有する新規なデンドリマーをより高効率かつ欠陥の少ない状態で比較的簡便に合成できるデンドリマーの製造方法及びそのビルディングブロックとなる化合物並びにチオフェン系化合物の製造方法を提供することを課題とする。

本発明者らは、デンドリマーの合成反応において、チオフェン環の α 位水素を活性基に置換し、その活性基をSuzukiクロスカップリング反応させて連結する反応工程を繰り返し利用することで、高効率かつ欠陥の少ない「Convergent法」によりチエニレン構造を有する新規なデンドリマーが合成できることを知見し、本発明を完成するに至った。Suzukiクロスカップリング反応を利用することにより、Grignard反応やStilleカップリング反応の問題が解決された。さらに、このような構成をとることにより、2つ以上の反応性基と1つのマスクされた反応性基を有するビルディングブロックを用意し、デンドリマーの末端部分となる基をこ

のビルディングブロックに反応させた後マスクされた反応性基を脱保護し更にビルディングブロックと反応させていた従来の「Convergent法」とは異なり、マスクの工程がなく、反応工程が単純であるという優れた製造方法である。また、Suzukiクロスカップリング反応において、活性基としてホウ素が置換したチオフェン系有機ホウ素化合物を、反応相手となるハロゲン等が置換した反応性化合物を含む反応系に、徐々に連続的又は断続的に添加することで、チオフェン系有機ホウ素化合物の分解を抑制し、収率が向上することを知見し、本発明を完成するに至った。この添加方法を上記に述べた「Convergent法」による dendrimer の製造方法に組み合わせることで、dendrimer の合成収率をさらに高めることが可能になった。

かかる本発明の第1の態様は、チエニレン構造を含む線状部と置換基を有してもよい3価の有機基である分岐部Yとからなる下記一般式(1)の繰り返し構造単位を有する dendrimer を Convergent法により製造する dendrimer の製造方法であって、末端部分を構成するチエニレン構造を有する下記化合物(a)のチオフェン環の α 位水素をsuzukiクロスカップリング反応する活性基 V_1 に変換して下記化合物(b)とする反応工程1と、線状部及び分岐部Yを有すると共に分岐部Yに前記活性基 V_1 とsuzukiクロスカップリング反応する2つの活性基 V_2 を有する下記化合物(c)と前記化合物(b)とをsuzukiクロスカップリング反応させて下記化合物(d)を得る反応工程2と、この生成物のチオフェン環の α 位水素をsuzukiクロスカップリング反応する活性基 V_1 に変換すると共にこれに下記化合物(c)を反応させて次世代の dendron を得る反応工程3と、この反応工程3を必要に応じて繰り返して dendrimer とする工程とを具備することを特徴とする dendrimer の製造方法にある。



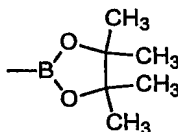


- 5 (式中Zは、置換基を有してもよい活性基を含まない2価の有機基又は単結合であり、 R_1 、 R_2 は、水素、アルキル基及びアルコキシ基から選択される。また、Yは、置換基を有してもよい3価の有機基であり、 Y_1 は、Yと同一又はYと同一骨格を有する有機基である。Wは、置換基を有してもよい活性基を含まない1価の有機基であり、存在しなくてもよく、mは0又は1以上の整数である。

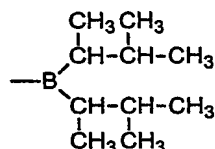
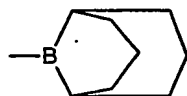
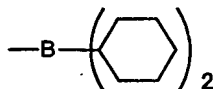
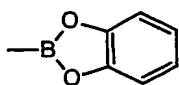
活性基 V_1 及び V_2 は、互いにsuzukiクロスカップリング反応する活性基から選択される。)

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記活性基 V_1 が下記グループ1から選択され且つ前記活性基 V_2 が下記グループ2から選択されることを特徴とする dendritic の製造方法にある。

グループ1



R=メチル, エチル, イソプロピル, ブチル



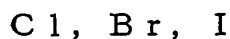
グループ2



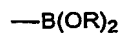
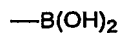
$$k = 1 \sim 4$$

本発明の第3の態様は、第1の態様において、前記活性基 V_1 が下記グループ3から選択され且つ前記活性基 V_2 が下記グループ4から選択されることを特徴とする dendritic の製造方法にある。

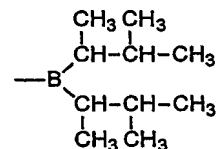
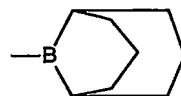
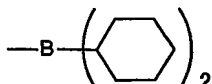
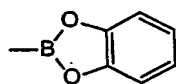
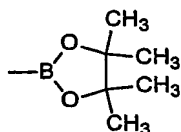
グループ3



グループ 4

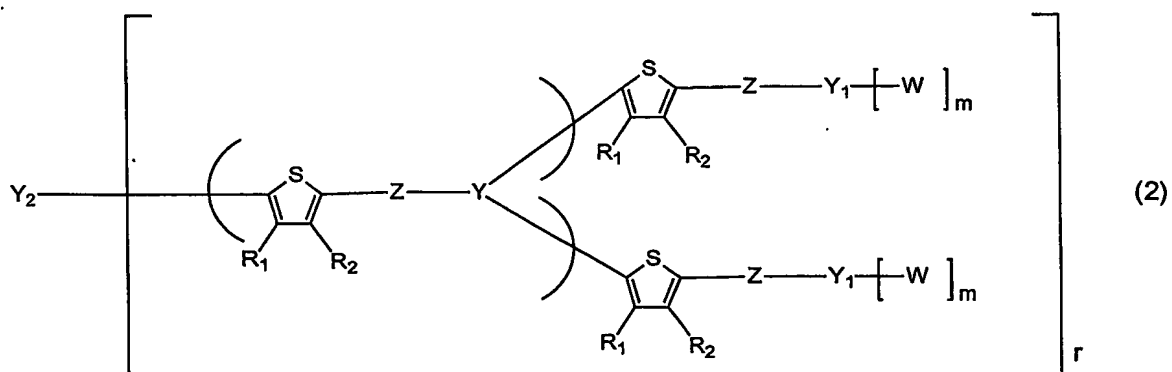
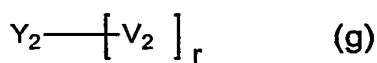
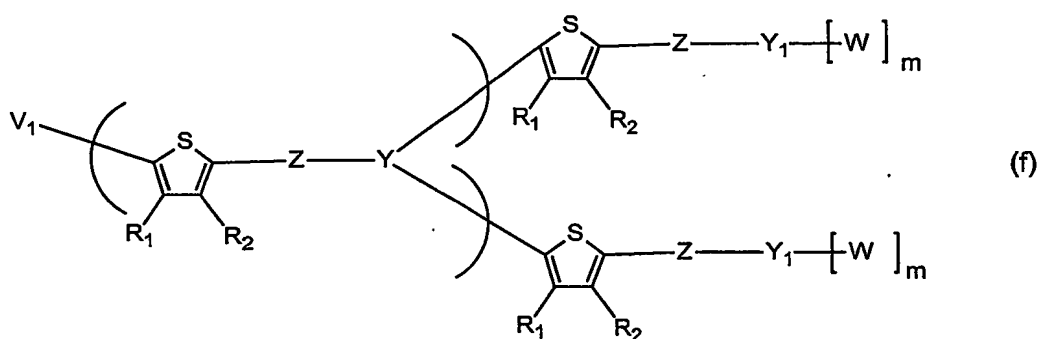
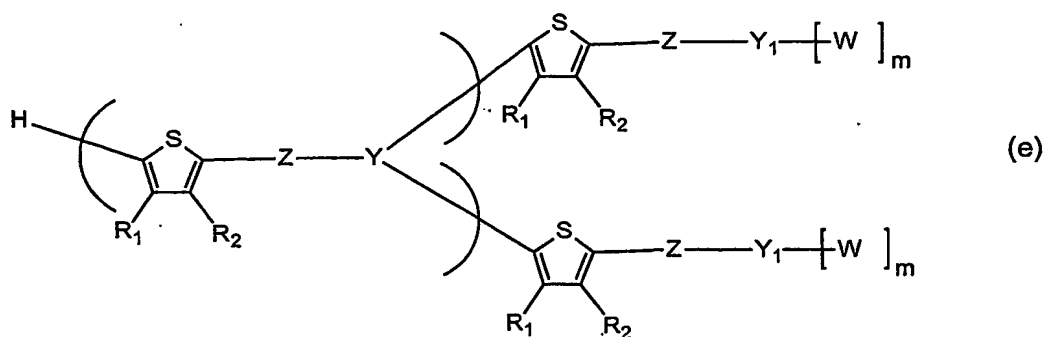


R=メチル, エチル, イソプロピル, ブチル



本発明の第4の態様は、第1～3の何れかの態様において、前記Suzukiクロス
カップリング反応を行う際に用いる化合物のうち的一方がホウ素を含むチオフェ
ン系有機ホウ素化合物の場合、このチオフェン系有機ホウ素化合物を、他方の化
5 合物が含まれる反応系へ、徐々に連続的又は断続的に添加してSuzukiクロスカッ
プリング反応させることを特徴とするデンドリマーの製造方法にある。

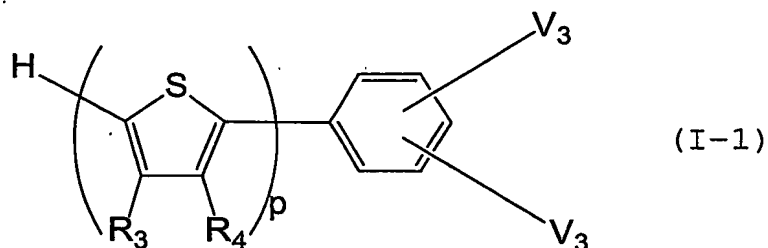
本発明の第5の態様は、第1～4の何れかの態様において、前記反応工程3に
より又は前記反応工程3を繰り返すことにより得た下記一般式(e)の化合物の
チオフェン環の α 位水素を前記活性基 V_1 に変換して下記化合物(f)とし、こ
10 の化合物(f)とコアとなる Y_2 を有する下記化合物(g)とを反応させて下記
一般式(2)で表される化合物とする反応工程を具備することを特徴とするデン
ドリマーの製造方法にある。



5 (式中、 Y_2 は r 価の有機基を表し、 r は1以上の整数である。)

本発明の第6の態様は、チエニレン構造を含む繰り返し構造単位を有する dendrimer を Convergent 法により製造する dendrimer の製造方法に用いられるビ

ルディングブロックであり、下記一般式（I-1）で表わされることを特徴とする化合物にある。



（上記一般式（I-1）中、 p は1～10の整数を表わし、 R_3 、 R_4 は、水素、アルキル基、アルコキシ基から選択される。 p が2～10の場合、チエニレンの繰返し単位ごとに R_3 、 R_4 が異なっても良い。 V_3 は下記グループ5から選択される）。

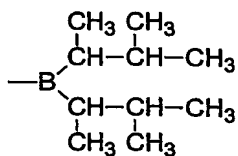
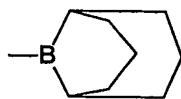
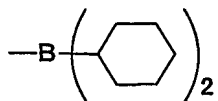
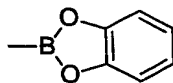
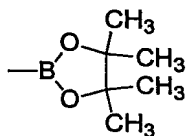
グループ5

Cl, Br, I, $\text{OSO}_2(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})$
 $k=1\sim 4$

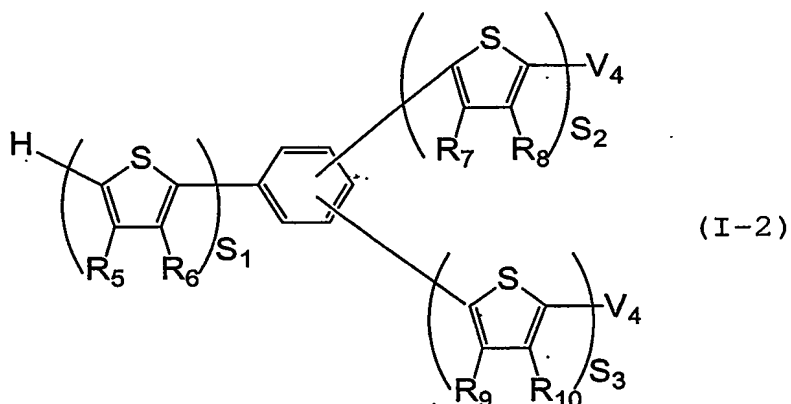
$-\text{B}(\text{OH})_2$

$-\text{B}(\text{OR})_2$

R=メチル, エチル, イソプロピル, ブチル



本発明の第7の態様は、下記一般式（I-2）で表わされることを特徴とする化合物にある。



(上記一般式 (I-2) 中、 $S_1 \sim S_3$ は 1 ~ 10 の整数を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $R_5 \sim R_{10}$ は、水素、アルキル基、アルコキシ基から選択され、チエニレンの繰り返し単位ごとに $R_5 \sim R_{10}$ が異なっても良い。 V_4 は下記グループ 6 から選択される。)

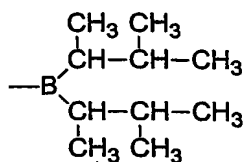
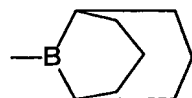
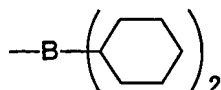
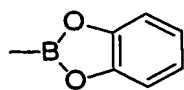
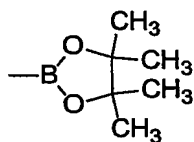
グループ 6

Cl, Br, I

$-\text{B}(\text{OH})_2$

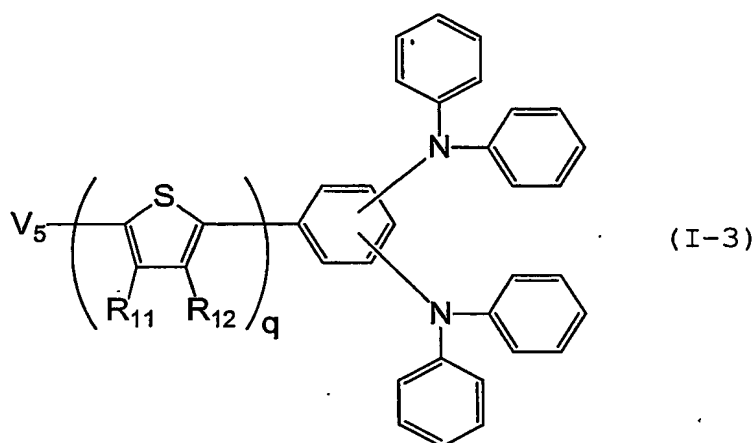
$-\text{B}(\text{OR})_2$

R = メチル, エチル, イソプロピル, ブチル



本発明の第 8 の態様は、下記一般式 (I-3) で表わされることを特徴とする

化合物にある。



(上記一般式 (I-3) 中、 q は 1～10 の整数を表わし、 q が 2～10 の場合、チエニレンの繰り返し単位ごとに R_{11} 、 R_{12} が異なっても良い。 V_5 は下記グループ 7 から選択される。)

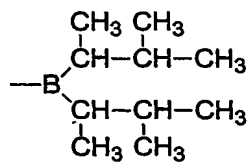
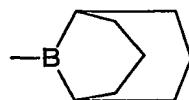
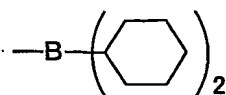
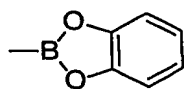
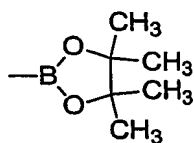
グループ 7

H, Cl, Br, I

$-\text{B}(\text{OH})_2$

$-\text{B}(\text{OR})_2$

R = メチル, エチル, イソプロピル, ブチル

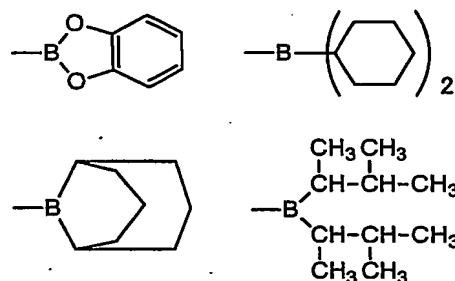
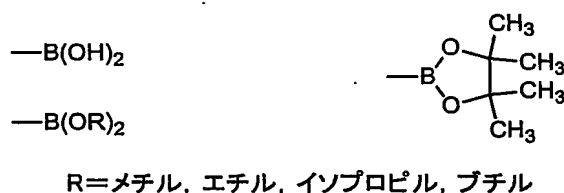


本発明の第 9 の態様は、チオフェン系有機ホウ素化合物と反応性化合物とを S

Suzukiクロスカップリング反応させてチオフェン系化合物を得るチオフェン系化合物の製造方法において、前記反応性化合物が含まれる反応系に、前記チオフェン系有機ホウ素化合物を、徐々に連続的又は断続的に添加してSuzukiクロスカップリング反応させることを特徴とするチオフェン系化合物の製造方法にある。

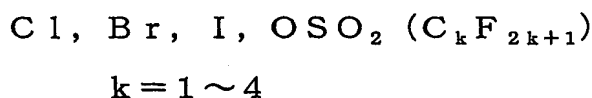
- 5 本発明の第10の態様は、第9の態様において、前記チオフェン系有機ホウ素化合物が下記グループ1から選択される活性基 V_6 を有し、且つ前記反応性化合物が下記グループ2から選択される活性基 V_7 を有することを特徴とするチオフェン系化合物の製造方法にある。

グループ1



10

グループ2



本発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明方法により製造される dendritic マーとは、一般的に定義される dendritic マーの合成法である Convergent 法で製造される dendritic マーであり、重合法で合

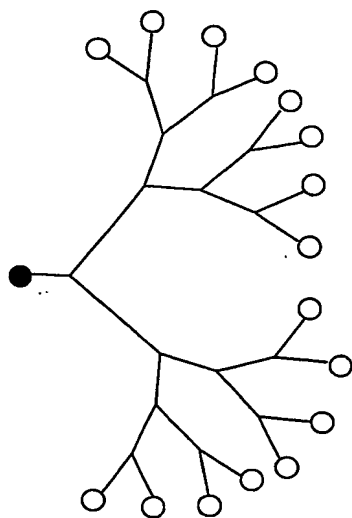
成されるハイパーブランチポリマーを含まない概念であり、上述した一般式（１）の繰り返し構造単位、すなわちデンドリック構造単位を少なくとも２段以上繰り返した構造を有するものを全て包含する。なお、この一般式（１）の繰り返し単位を含んだ構造、すなわち、繰り返し単位を分岐状に繰り返して連結した構造を分岐構造という。

デンドリマー及びハイパーブランチポリマーは、一般的には下記式に示すように分類され、分岐構造が規則的であるものをデンドリマー、分岐構造が規則的でないものをハイパーブランチポリマーといい、本発明により製造されるのは前者のデンドリマーであって、１つの開始点から樹木状に分岐した構造か、複数の開始点をコアとなる多官能高分子に結合して放射状に分岐した構造かは問わない。勿論、これとは異なる定義もあるが、何れにしても、本発明方法で製造されるのは、分岐構造が規則的なデンドリマーであり、樹木状分岐構造のもの、放射状分岐構造のものを包含するものであるが、勿論、一般的なConvergent法による製造工程によって分岐構造に欠陥が生じた化合物も包含するものである。

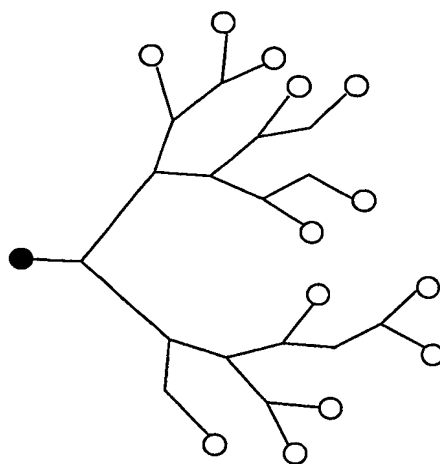
また、一般的な定義では、完全にデンドリック構造単位が繰り返された場合を世代というが、基本的な構造が同一であるが類似するデンドリック構造単位を２段以上連結した構造も本発明のデンドリマーに含むものとする。

なお、デンドリマー、ハイパーブランチポリマーなどの概念は、柿本雅明, 化学, 50巻, 608頁(1995)、高分子, Vol. 47, P. 804(1998)等に記載されており、これらを参照することができるが、これらに記載されたものに限定されるものではない。

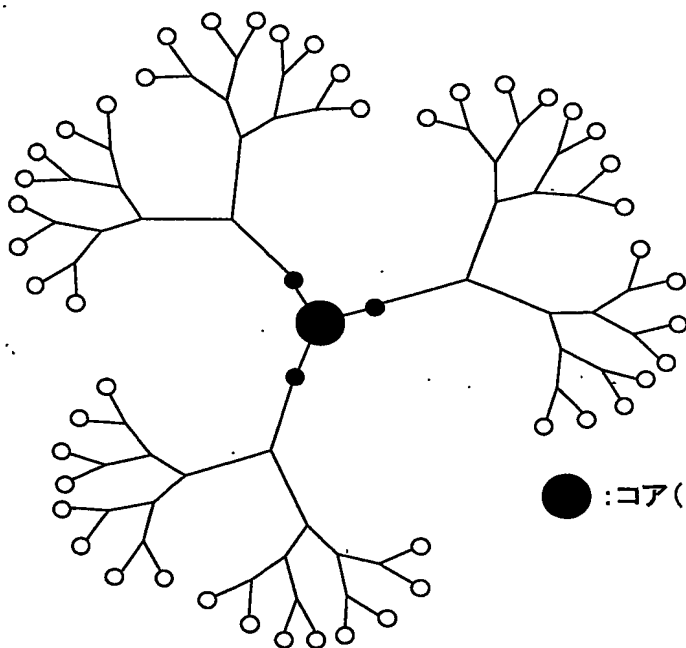
デンドリマー



ハイパーブランチポリマー



● : 開始点
○ : 末端

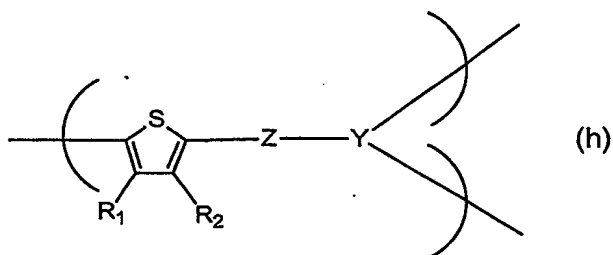


● : コア (多官能性分子)

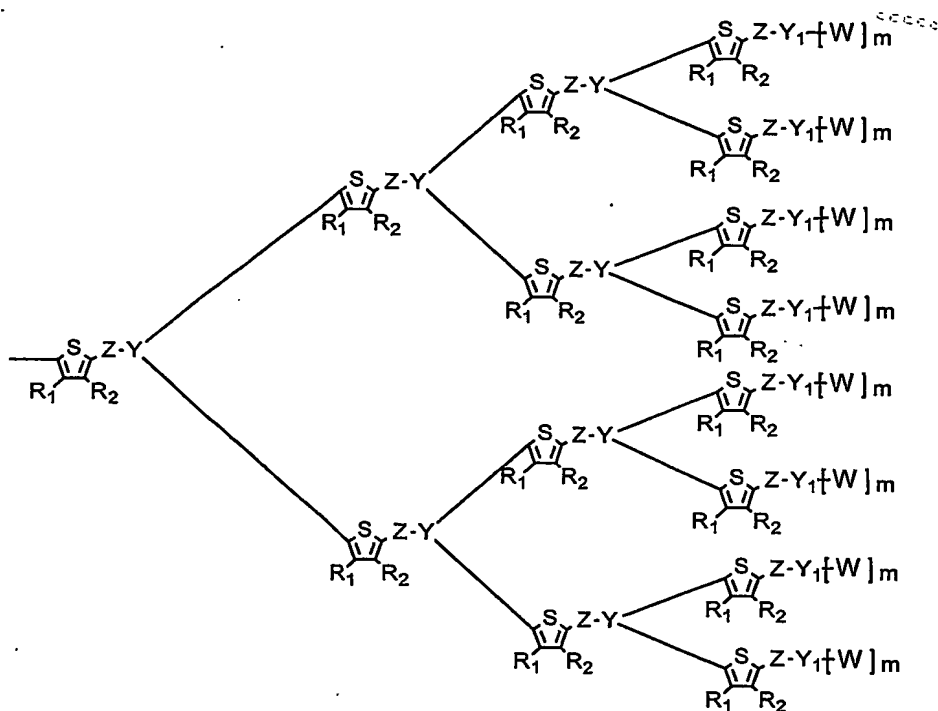
- 本発明方法により製造されるデンドリマーにおいて、デンドリック構造単位は、上記一般式(1)に表されるようにチエニレン構造を含む線状部と置換基を有してもよい3価の有機基である分岐部Yとからなり、これを2段繰り返した構造
- 5 とは、分岐部Yの結合手のそれぞれに、同一のデンドリック構造単位が結合した構造をいい、これを第1世代デンドロンという。また、第1世代デンドロンの分

岐部 Y の結合手に順次同一のデンドリック構造単位が結合したものを第 2 世代、
 ・ ・ ・ 第 n 世代デンドロンといい、このもの自体、又はこの末端や開始点に所望
 の置換基を結合させたものを樹木状分岐構造のデンドリマー、また、これをサブ
 ユニットとし、同一又は非同一の複数のサブユニットを複数個の核（コア）に結
 5 合させたものを放射状分岐構造のデンドリマーという。

ここで、一般式（e）、（f）及び（2）で表される化合物において、デンド
 リック構造単位を囲む括弧、すなわち、下記式（h）で示す構造は、デンドリッ
 ク構造単位が任意の数だけ繰り返されて、規則的に制御された又は必ずしも完全
 には制御されない樹木状分岐構造が形成されていることを示す。したがって、一
 10 般式（e）、（f）及び（2）で表される化合物において分岐構造の繰り返し回
 数が n である場合、第 n 世代となる。但し、これは単なる世代の呼び方であり、
 このように呼ばれるものに限定されるものではない。



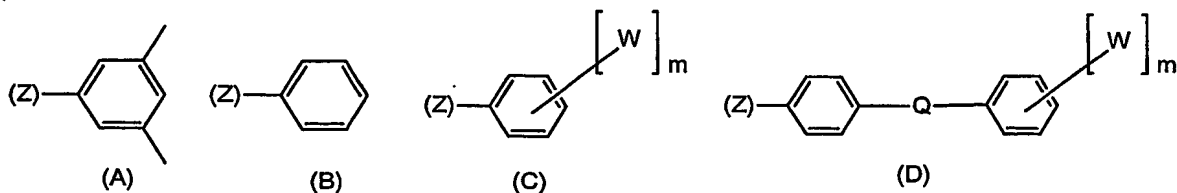
本発明方法で製造されるデンドリマーの具体例としては、下記式で表される化
 15 合物を挙げることができる。



ここで、分岐部Yは3価の基であるが、Zとの結合手でない他の結合手が、同一の原子又は原子団に存在する場合と異なった原子又は原子団に存在する場合がある。

- 5 一方、Y₁ は、Yと同一又はYと同一骨格を有する有機基であるが、「Yと同一又はYと同一骨格を有する有機基」とは、少なくともZとの結合側にYと同一又は同一骨格の構造が存在することを示し、例えば、Zと結合するYが下記式（A）で示される場合には、Y₁ としては下記（B）や（C）や（D）が例示できる。

10

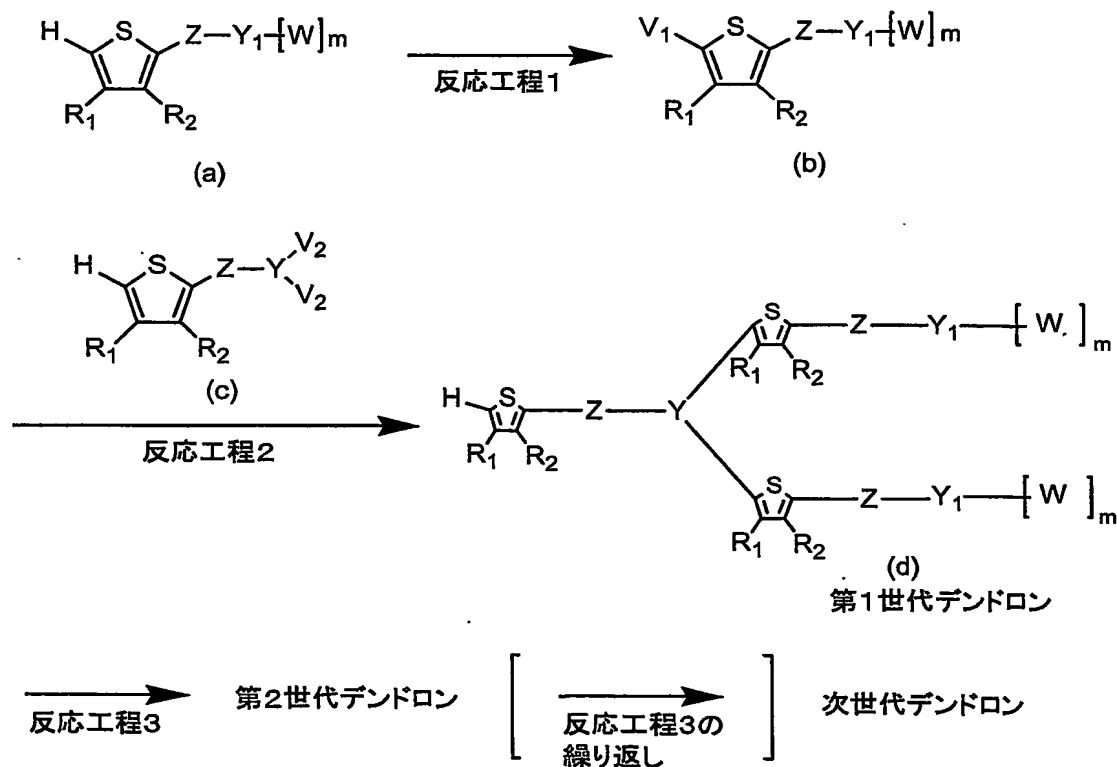


（mは1～5の整数であり、Qは任意の置換基を示す。）

また、本発明方法により製造されるデンドリマーは、分岐点の数の制限はない

本発明は、一般式(1)に示すように、そのデンドリック構造単位がチエニレン構造を含む線状部と分岐部Yからなり、線状部は少なくとも1つのチエニレン構造を含む2価の有機基であるデンドリマーであって、下記反応式(I)で示される反応工程からなり、必要に応じて反応工程3を繰り返すことにより所望の世代のデンドロンを合成可能な、当該デンドリマーを製造する方法に関する。なお、式中 V_1 及び V_2 はSuzukiクロスカップリング反応する活性基、Zは、置換基を有してもよい活性基を含まない2価の有機基又は単結合であり、 R_1 、 R_2 は、水素、アルキル基及びアルコキシ基から選択される。ここで、この明細書において、特に限定しない場合には、アルキル基及びアルコキシ基等は炭素数が1～20のものを示すものとする。また、Yは、置換基を有してもよい3価の有機基であり、 Y_1 は、Yと同一又はYと同一骨格を有する有機基、Wは置換基を有してもよい活性基を含まない1価の有機基であり、存在しなくてもよく、mは0又は1以上の整数である。

反応式 (I)

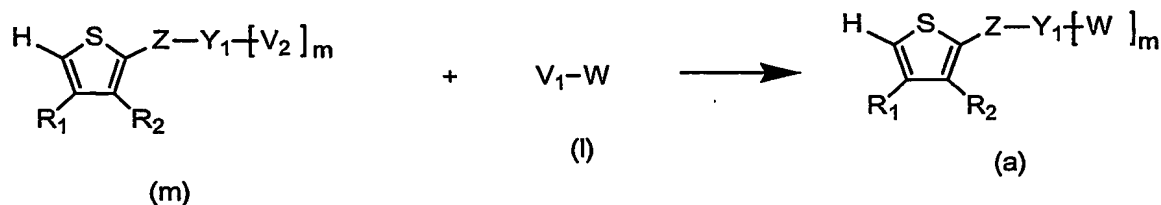


上記反応式 (I) で表される反応工程は、チオフェン環の α 位水素を活性基 V_1 に置換する反応工程 1、 V_1 と V_2 を Suzuki クロスカップリング反応で結合させて世代を成長させる反応工程 2、さらに世代を成長させるために反応工程 2 の生成物 (d) のチオフェン環の α 位水素を活性基 V_1 に置換すると共にこれに化合物 (c) を反応させる反応工程 3 と、必要に応じて反応工程 3 を繰り返す工程からなる。なお、W は製造される dendリマーの末端基となる。

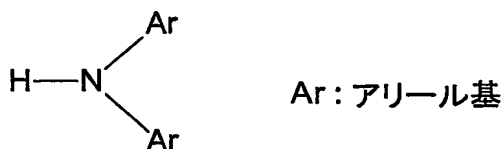
反応式 (I) において、反応工程 2 で使用する dendリマーのビルディングブロックとなる化合物 (c) としては、上記一般式 (I-1) 又は (I-2) で示される化合物が好適に利用できる。一般式 (I-1) 及び (I-2) で示される化合物の合成方法に特に制限はないが、対応するチオフェン誘導体とベンゼン誘導体のカップリング反応や活性基となるハロゲン又はホウ素系置換基の導入反応を組み合わせることで合成することができる。カップリング反応には、Grignard 反応や Stillé カップリング反応も利用できるが、本発明の製造方法と同様に Suzuki クロスカップリング反応が好適に利用できる。

また、反応式 (I) において、反応工程 1 の原料である化合物 (a) の合成法に特に制限はないが、例えば、下記反応式 (II) に示される反応工程、すなわち、 V_1 と V_2 の反応により末端基となる W を Y_1 に結合させる反応工程で、化合物 (a) を得ることができる。

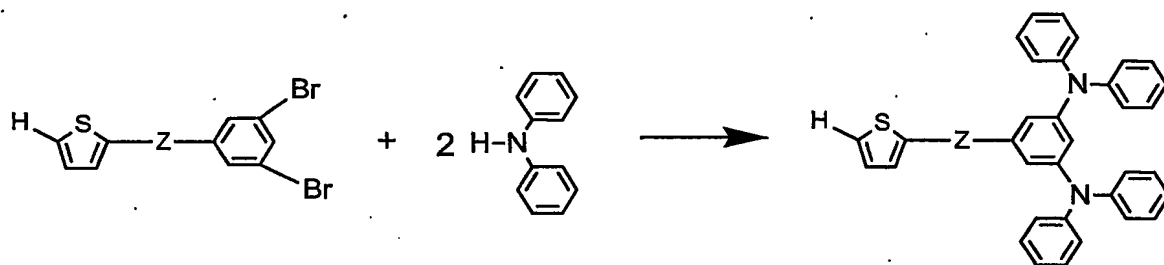
反応式 (II)



なお、末端部にホール伝導材料であるトリアリールアミン骨格を導入する場合、化合物 (a) としては、上記一般式 (I-3) で示される化合物が好適に利用できる。その合成方法に制限はないが、前記式 (II) において、 Y_1 をベンゼン核とし、 V_2 がハロゲンで、 $V_1\text{-W}$ が下記式で表わされる 2 級アリールアミン化合物との縮合反応が好適に利用できる。



この反応としては、銅と塩基触媒を用いるUllmann縮合 (Chem. Lett., 1145, (1989)、Synth. Commun 383, (1987)等、参照) や、パラジウム触媒とトリートープチルホスフィン配位子の組合せ及び塩基触媒を用いる東ソー法 (特開平10-310561号公報) が利用でき、温和な条件下で行なえ収率や選択性が高いことから、後者の方法が好適である。この反応の利用により、例えば下記式で表わされるような反応様式により、トリアリールアミン骨格が構築できる。



また、反応式 (II) の化合物 (m) としては、前記一般式 (I-1) で示される化合物が好適に利用できる。

反応式 (I) 及び (II) における V_1 及び V_2 の反応は、いずれもSuzukiクロスカップリング反応を使用するが、Suzukiクロスカップリング反応は、官能基に対する制約が少なく、反応の選択性も高くホモカップリングなどの副反応が少ないことが知られており、特に芳香族化合物やビニル化合物誘導体のクロスカップリング反応に広く利用されているため (鈴木ら, 有機合成化学協会誌, 46, 848, (1988)、鈴木ら, Chem. Rev., 95, 2457 (1995)、鈴木, J. Organomet. Chem., 576, 147 (1999) 参照)、本発明の製造方法により dendroliマーは幅広い骨格の選択が可能である。

上記反応式 (I) 及び (II) において V_1 及び V_2 はSuzukiクロスカップリン

グ反応により互いに反応する基である。なお、この置換基 V_1 及び V_2 の組合せは、各反応工程において他の反応工程からそれぞれ独立に選択することができる。以下に好適な組合せを例示する。

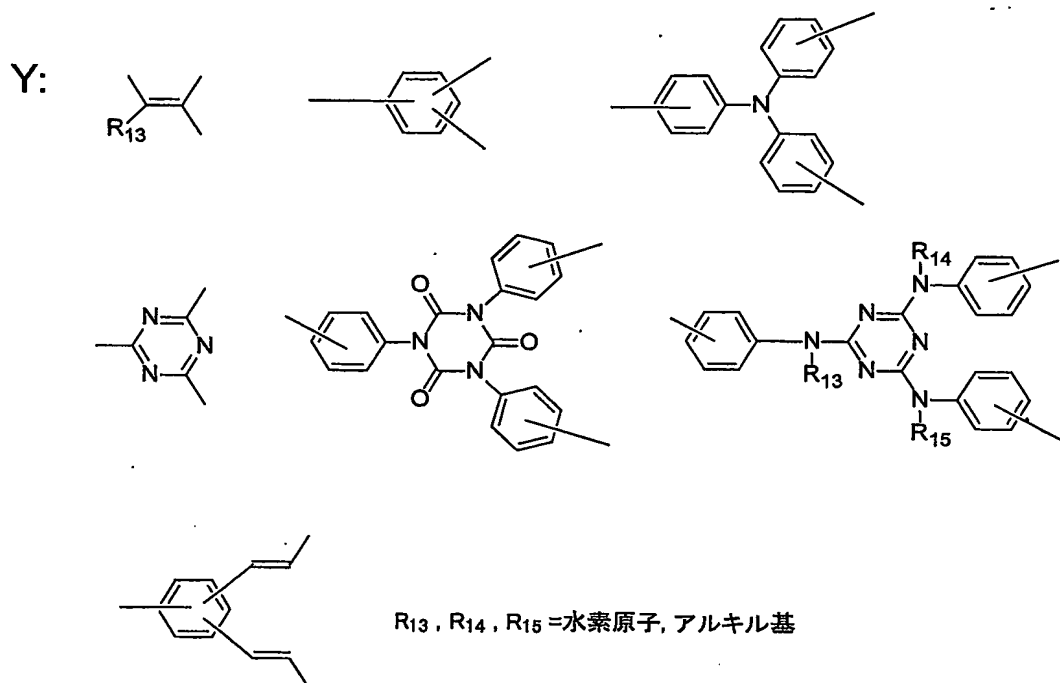
V_1 及び V_2 の第1の組合せとしては、 V_1 が上記グループ1から選択され且つ V_2 が上記グループ2から選択される組合せがある。反応収率や選択性の高さ、さらに汎用性の高さなどから、 V_1 が $B(OH)_2$ または $B(OR)_2$ で表わされるホウ酸エステル型の置換基で、 V_2 がBrまたはIである場合の組合せが好適に利用できる。この場合の上記反応式におけるYは置換基を有してもよい3価の有機基であり、例えば、 V_2 基に結合する部分がアリル、アルケニル、アルキニル、ベンジル、アリール、アルキルである構造や複素環基を含む構造を有する3価の基を挙げることができる。また、当該デンドリマーの末端基となるWは、置換基を有してもよい活性基を含まない1価の有機基で、存在しなくてもよいが、ここで「活性基を含まない」とは、Suzukiクロスカップリング反応に関与する基を含まないことを意味する。Wとしては例えば、置換または非置換のアリール、アルケニル、アルキル基等を挙げることができる。

第2の組合せとしては、 V_1 が上記グループ3から選択され且つ V_2 が上記グループ4から選択される組合せがある。この場合の上記反応式におけるYは置換基を有してもよい3価の有機基であり、例えば、 V_2 基に結合する部分がアリール、アルケニル、アルキルである構造や複素環基を含む構造を有する3価の基を挙げることができる。また、当該デンドリマーの末端基となるWは、置換基を有してもよい活性基を含まない1価の有機基で、存在しなくてもよいが、ここで「活性基を含まない」とは、Suzukiクロスカップリング反応に関与する基を含まないことを意味する。Wとしては例えば、置換または非置換のアリル、アルケニル、アルキニル、ベンジル、アリール、アルキル基等を挙げることができる。

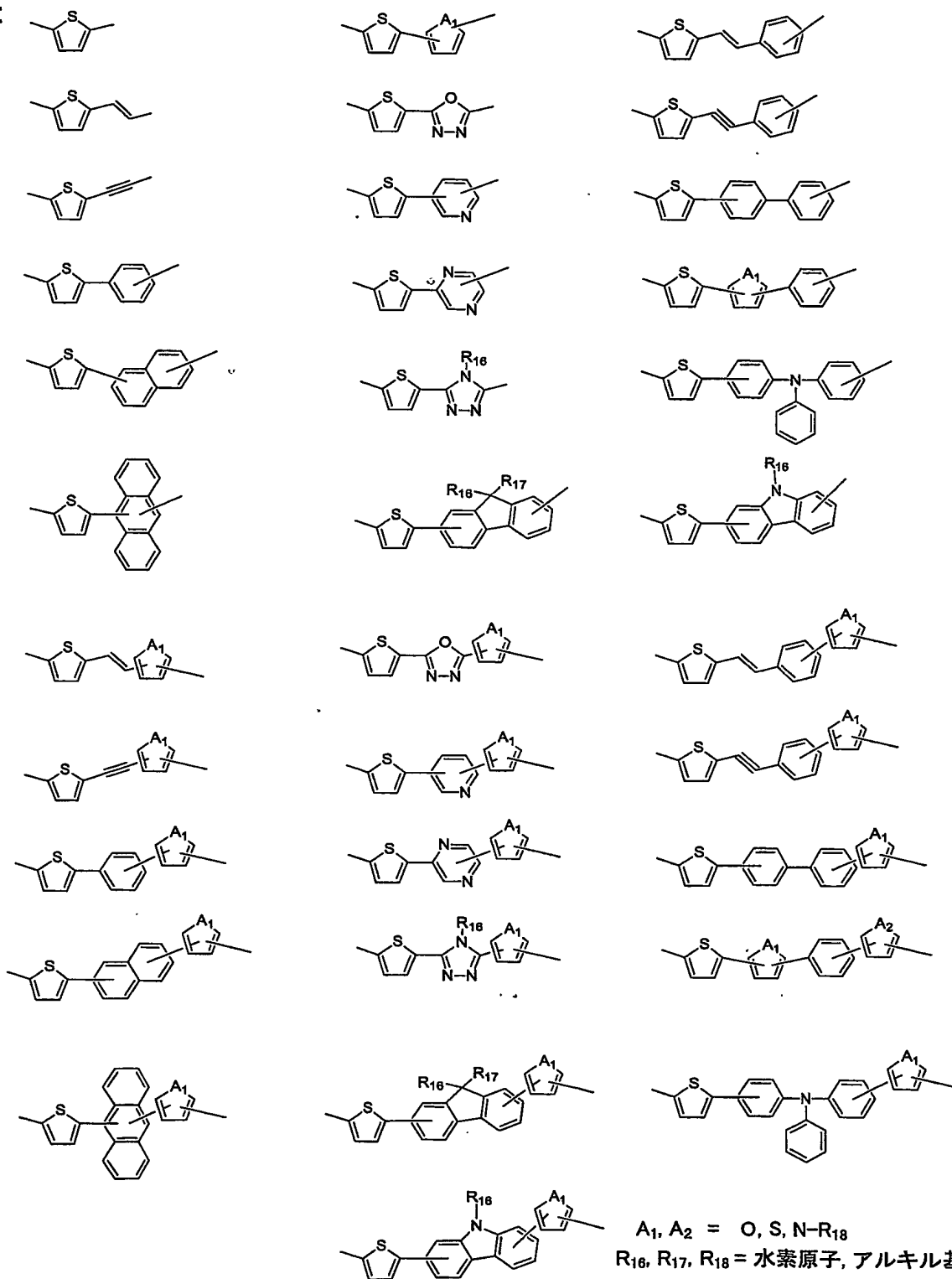
なお、上記第1又は2の組合せにおいて、Yは3価の有機基、 Y_1 はYと同一又はYと同一骨格を有する有機基であり、また、Zは置換基を有してもよい活性基を含まない2価の有機基又は単結合である。ここで「活性基を含まない」とは、Suzukiクロスカップリング反応に関与する基を含まないことを意味する。なお、前記第1の組合せの場合、ハロゲン化による活性基導入の反応工程が不要であ

り、目的とする活性基導入点以外に、ハロゲン化試剤に対する活性を有する骨格あるいは置換基が存在する場合にも、好適に利用できる。

Y及びX（Xは－チオフエン環－Z－を表す）の好ましい例を以下に示す。



X:



なお、Y及びZが、チエニレンと少なくとも部分的に共役しているものとする
 と、製造される dendrimer は半導体性となる。ここでいう少なくとも部分的に

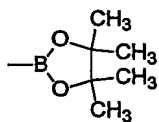
共役するとは、完全共役系だけではなく、 π 電子系が全て非局在化していない共役系も含むことを意味し、例えばベンゼン核のメタ配位が含まれる共役系の場合も含まれる。

- 以下にチオフエン環の α 位水素を活性基 V_1 に変換する反応、及び活性基 V_1 と V_2 の反応の条件の一例について述べる。

[チオフエン環の α 位水素を活性基 V_1 に変換する反応]

反応工程1および反応工程3において、チオフエン環の α 位水素を上記グループ1から選択される活性基 V_1 に変換する反応の反応条件の一例について記述する。

- 10 V_1 が $B(OR)_2$ 又は下記式で表わされるホウ酸エステルである場合には、例えば、 n -ブチルリチウムに代表されるアルキルリチウムやリチウムジイソプロピルアミド等を作用させチオフエン環の α 位水素を引き抜きカルボアニオンとした後、対応するアルコキシボラン、すなわちトリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリスプロポキシボラン、トリブトキシボラン又は2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランを求電子付加させる。



- 溶媒としてはテトラヒドロフラン、 n -ヘキサン、ジエチルエーテル、トルエン等の有機溶媒が好適に利用できる。反応温度は $-100 \sim 30^\circ\text{C}$ が好ましく、
20 より好ましくは $-78 \sim 0^\circ\text{C}$ である。反応時間は、10分 \sim 3時間が好ましく、より好ましくは30分 \sim 2時間である。

- V_1 が $B(OH)_2$ である場合には、上記の方法で得られたホウ酸エステル類に水を添加して加水分解する。反応溶媒は特に限定されないが、製造上、上記の方法でホウ酸エステルを合成した反応混合物に、直接水を加えて加水分解することが簡便である。反応温度は $0 \sim 50^\circ\text{C}$ が好ましく、反応時間は1時間 \sim 3時間が好ましい。

反応工程 1 および反応工程 3 において、チオフェン環の α 位水素を上記グループ 3 から選択される活性基 V_1 に変換する反応の反応条件の一例について記述する。

V_1 が Cl 、 Br または I のいずれの場合においても、対応するハロゲン化試薬を作用させ、チオフェン環の α 位水素をハロゲン置換する。ハロゲン化試薬としては、例えば、 N -クロロスクシンイミド、 N -ブロモスクシンイミドや N -ヨードスクシンイミド等が挙げられる。反応溶媒としてはテトラヒドロフラン、 n -ヘキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、四塩化炭素、二硫化炭素、ジメチルホルムアミド、酢酸等の有機溶媒が好適に利用できる。反応温度は、 $-20 \sim 80^\circ C$ が好ましく、反応時間は 1 時間 \sim 24 時間が好ましい。

[活性基 V_1 と V_2 との Suzuki クロスカップリング反応]

反応工程 2 および 3 において、Suzuki クロスカップリング反応により、 V_1 と V_2 を反応させる反応条件の一例について記述する。

Suzuki クロスカップリング反応においては、反応に用いる触媒としては、種々のパラジウム触媒と塩基触媒の組合せが利用できる。

パラジウム触媒としては、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウム黒、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリド、ビス（トリ- o -トシルホスフィン）パラジウムジクロリド、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）パラジウムジクロリド、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジアセタート、[1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン] パラジウムジクロリド、[1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン] パラジウムジクロリド等が挙げられる。また、これらのパラジウム触媒に配位子となる化合物を併用することが有効な場合もあり、配位子となる化合物としては、トリフェニルホスフィン、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、ジフェニルホスフィノベンゼン-3-スルホン酸ナトリウム塩、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ（2-フリル）ホスフィン、トリス（2, 6-ジメトキシフェニル）ホス

フィン、トリス（４－メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（４－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（３－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（２－メチルフェニル）ホスフィン等が挙げられる。またパラジウム触媒の代わりにニッケル触媒の〔１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〕ニッケルジクロリド、ビス（トリシクロヘキシルホスフィノ）ニッケルジクロリド、塩化ニッケル・六水和物を使用することもできる。

塩基触媒としては、炭酸ナトリウム、ナトリウムエトキシド等のナトリウムアルコキシド類、ｔ－ブトキシカリウム、水酸化バリウム、トリエチルアミン、リン酸カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

10 また、Suzukiクロスカップリング反応の場合、溶媒としては種々の有機溶媒とその混合溶媒、それらの有機溶媒と水との混合溶媒が一般的に用いられ、有機溶媒としてはジメチルホルムアミド、エタノール、メタノール、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメチルアセトアミド、キシレン、１－プロパノール、２－プロパノール、
15 ２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、アセトン、２－ブタノン、３－メチル－２－ブタノン、２－ペンタノン、３－ペンタノン、４－メチル－２－ペンタノン、２－メチル－３－ペンタノン、２，４－ジメチル－３－ペンタノン、ジオキソラン、Ｎ－メチルピロリドン、ジエトキシエタン、エチレングリコール、エチレングリコールモノ
20 メチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、メシチレン、エチルベンゼン、アニソール、ニトロ
25 ベンゼン、テトラメチルウレア等が好適に利用できる。なお反応温度は、２５～１５０℃が好ましく、より好ましくは２５～８０℃であり、反応時間は、３０分～２４時間が好ましく、より好ましくは１～１２時間である。

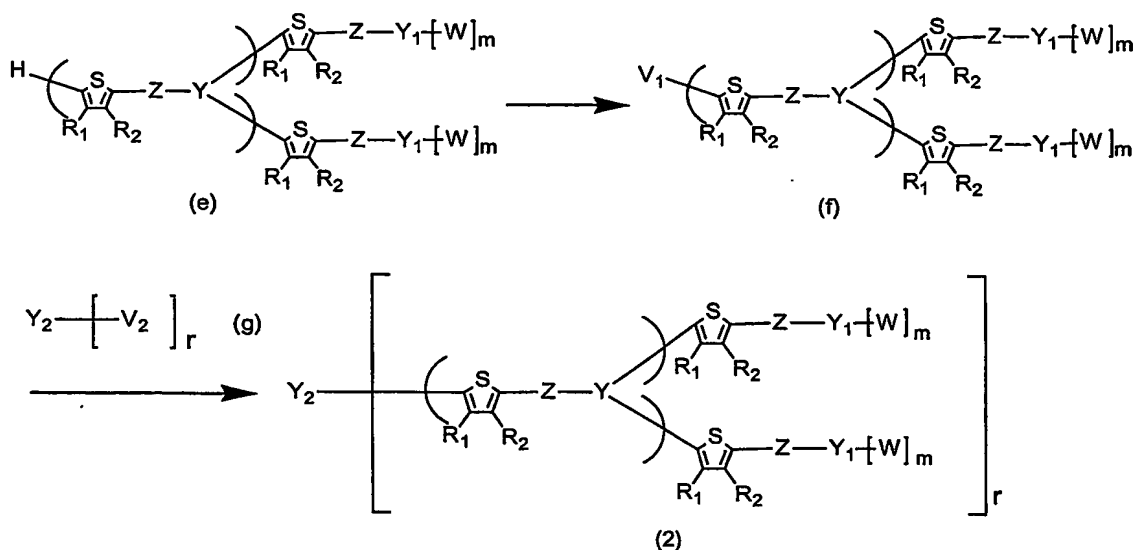
なお、反応式（II）に示される反応工程、すなわち、 V_1 と V_2 の反応により末端基となる W を Y_1 に結合させて、反応工程１の原料である化合物（a）を得

る反応工程においても、反応条件例は上述の反応工程 2 及び 3 と同様である。

また、反応工程 3 により又は反応工程 3 を繰り返すことで所望の世代数まで成長させた後、核（コア）に結合させることもできる。これにより、一般式（2）で示されるデンドリマーを得ることができる。なお、 Y_2 は r 価の有機基（ r は 1 以上の整数）であり、化合物（2）における r は中心構造からの分岐数を表す次数である。その他の記号は上述の通りである。ここで、 r が 2 以上の場合は放射状分岐構造のデンドリマーとなる。 r が 1 の場合には、樹木状分岐構造のデンドリマーとなるが、この場合でも Y_2 をコアとよぶものとする。

具体的には、下記反応式（III）に示すように、反応工程 3 により又は反応工程 3 を繰り返すことにより得た一般式（e）で示される化合物のチオフェン環の α 位水素を活性基 V_1 に変換して化合物（f）とし、この化合物（f）とコア（核）となる Y_2 を有する化合物（g）とを反応させる。なお、この反応においても、チオフェン環の α 位水素を活性基 V_1 に変換する反応や V_1 及び V_2 の反応は、上述の反応工程 1 ～ 3 と同様である。

反応式（III）



この反応により、あらゆる世代数のデンドリマーも、同様の反応工程により中心構造分子に結合させることができる。ただし、デンドリック構造単位の密集性と合成の容易性からデンドリマーの世代数は 1 ～ 10 が好ましく、より好ましく

は1～8、さらに好ましくは1～7、最も好ましいのは2～5であり、また、中心構造からの分岐数は1～6が好ましく、さらに好ましくは1～4である。

また、所望の世代数まで成長させる途中または核に結合させた後、末端基Wを化学修飾することで、デンドリマーの最外殻に新たな構造を導入することもできる。

さらに、上記した工程毎に精製処理を行なうことで、欠陥の少ない高純度のデンドリマーが合成できる。精製方法は特に限定されないが、再結晶、晶析、昇華精製、カラム精製等が例示される。

本発明の製造方法によれば、末端部分を構成する化合物 (a) およびデンドリック構造の単量体単位となる化合物 (c) および中心構造となる化合物 (g) を選択することで、種々のデンドリマーが製造できる。さらに、反応工程毎に精製処理を行なうことが容易な「Convergent法」を利用しているため、欠陥の少ない高純度のデンドリマーも製造可能である。

以上説明したデンドリマーの製造方法において適用した、チオフェン系有機ホウ素化合物と反応性化合物とのSuzukiクロスカップリング反応においては、チオフェン系有機ホウ素化合物が反応系内で加水分解されやすいこと、及び、チオフェン系有機ホウ素化合物を反応性化合物が含まれる反応系中に徐々に連続的又は断続的に添加することで、分解を抑制しSuzukiクロスカップリング反応を優先的に進行させることができることを知見した。すなわち、チオフェン系有機ホウ素化合物と反応性化合物とをSuzukiクロスカップリング反応させてチオフェン系化合物を得る際に、反応性化合物が含まれる反応系に、チオフェン系有機ホウ素化合物を、徐々に連続的又は断続的に添加してSuzukiクロスカップリング反応させることにより、高収率でチオフェン系化合物を得ることができる。ここで、チオフェン系化合物とは、チオフェン環を有する化合物である。

チオフェン系有機ホウ素化合物としては、例えば、グループ1から選択される活性基V₆を有するチオフェン系有機化合物、反応性化合物としてはグループ2から選択される活性基V₇を有する化合物が挙げられる。

以下この反応について詳述する。

Suzukiクロスカップリング反応において、必要な原料の全量を仕込んで反応を

開始すると、パラジウム等の金属触媒と塩基触媒による酸化付加－トランスメタル化－還元脱離という目的の反応サイクルと、チオフェン系有機ホウ素化合物の加水分解反応が競争的に進行すると考えられる。しかしながら、チオフェン系有機ホウ素化合物を徐々に反応系中に添加する、例えば滴下すると、添加されたものから速やかに目的の反応が進行するため、加水分解が抑制されと考えられ、

5 それにより収率を向上させることができる。この滴下等、徐々にする添加は、連続的に行ってもよく、断続的に行ってもよい。この場合、チオフェン系有機ホウ素化合物を除く全ての原料を全量仕込んだ反応系中にチオフェン系有機ホウ素化合物を徐々に連続的又は断続的に添加すればよい。

10 また、複数の反応点を持つ化合物とチオフェン系有機ホウ素化合物とをカップリング反応させる場合、立体障害や電子的な影響によって反応速度が低下し、余剰の塩基により加水分解されやすくなる場合もあるので、必要に応じて塩基触媒も徐々に連続的又は断続的に添加してもよい。例えば、デンドロンの世代成長反応の場合は、分岐部を有する化合物に反応点が隣接して2点存在するため、まず、

15 、1点分に相当する塩基触媒の存在下、チオフェン系有機ホウ素化合物を徐々に連続的又は断続的に添加した後、もう1点分の塩基触媒を加えてチオフェン系有機ホウ素化合物を徐々に連続的又は断続的に添加する方法や、塩基触媒と有機ホウ素化合物を同時に連続的に添加する方法等が挙げられる。

なお、チオフェン系有機ホウ素化合物以外の分解しやすい化合物についても、

20 上記チオフェン系有機ホウ素化合物と同様に、徐々に連続的又は断続的に反応系に添加するようにすると、収率を向上させることができる。

以下に、反応条件の一例について述べる。

チオフェン系有機ホウ素化合物が固体の場合は、溶媒に溶かし溶液とすると連続的に添加し易く、溶媒へ溶解し難い場合は固体又は液体のまま添加すればよい

25 。溶媒としては前記の反応溶媒が好適に利用できる。また、反応に影響がなければチオフェン系有機ホウ素化合物を調製した反応液をそのまま使用してもよい。連続的に添加する場合の添加速度は特に制限はないが、15分～5時間が好ましく、より好ましくは30分～2時間である。断続的に添加する場合の、1回の添加量と添加間隔に特に制限はないが、理論量を5～50に分割した量を1回の添

加量として、理論量の全量を15分～5時間、より好ましくは30分～2時間で断続的に添加することが好ましい。塩基触媒を徐々に連続的又は断続的に添加する場合も同様であり、添加のタイミングはチオフェン系有機ホウ素化合物を同時か、それよりも先に添加することが好ましい。また、連続的添加法と断続的添加法を組み合わせてもよく、例えば所定量の半分となる塩基触媒の存在下に、同様に所定量の半分となるチオフェン系有機ホウ素化合物を連続的に添加して反応させた後、残りの半分の塩基触媒を添加し、そこに残り半分のチオフェン系有機ホウ素化合物を連続的に添加する方法等が挙げられる。添加時の温度は前記の反応温度と同様である。

- 10 この方法を本発明のデンドリマーの製造方法に適用した場合は、活性基 V_1 又は V_2 にホウ素が置換している有機ホウ素化合物を、もう一方の活性基を有する化合物、塩基触媒、反応溶媒および金属触媒を含む反応系へ、徐々に連続的又は断続的に添加すればよい。例えば、活性基 V_1 がグループ1から選択される化合物を、活性基 V_2 がグループ2から選択される化合物が含まれる反応系へ、徐々に連続的又は断続的に添加してSuzukiクロスカップリング反応させるか、又は、
15 活性基 V_2 がグループ4から選択される化合物を、活性基 V_1 がグループ3から選択される化合物が含まれる反応系へ、徐々に連続的又は断続的に添加してSuzukiクロスカップリング反応させる。

- このように、チオフェン系有機ホウ素化合物を徐々に連続的又は断続的に添加する方法を、本発明のデンドリマーの製造方法に適用すると、高収率で目的とするデンドリマーを得ることができる。
- 20

- 本発明のデンドリマーを以下に示す実施例に基づいて説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、測定に用いた装置等は以下の通りである。
- 25

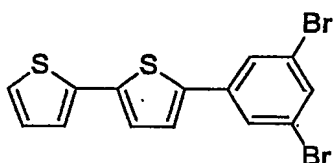
¹H-NMR: JEOL製JNM-AL400型FT-NMR (400MHz)、溶媒: CDCl₃。又はDMSO-d⁶、室温測定、ケミカルシフトの基準 (0 ppm) はテトラメチルシラン (TMS) とした。

GPC: 東ソー (株) 製HLC-8220GPC、カラム: TSK gel Su

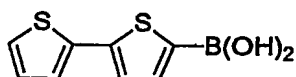
per HZM-M、溶離液：THF、検出器：UV 254 nm、測定値（重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、分子量分布Mw/Mn）は標準ポリスチレン換算による値である。

（合成実施例1） 第3世代 dendrimer の合成

- 5 （合成実施例1-1） dendritic 構造の単量体単位の化合物（c）となる、下記式で示される 5-(3, 5-ジブロモフェニル)-2, 2'-ビチオフェンの合成



- 窒素雰囲気下、2, 2'-ビチオフェン 4.6 g を脱水テトラヒドロフランに溶解し、ドライアイス-メタノール浴中で冷却した。冷却後、1.6 M-n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 18 ml を滴下し、そのまま1時間反応させた。続いてトリメトキシボラン 3.4 g を滴下し、そのまま1時間反応させた。反応終了後、水を添加し加水分解させた後、冷却浴をはずして室温へ温度を上げた。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液及びジエチルエーテルを添加し、攪拌、
- 15 静置してから有機層を分離した。さらに水層をテトラヒドロフラン/ジエチルエーテル(1/2容量比)混合溶媒で抽出し、先の有機層をあわせた。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。さらに硫酸ナトリウムで乾燥処理を行なった後、溶媒を減圧留去して粗製物を得た。粗製物をテトラヒドロフラン/n-ヘキサンで再結晶し、下記式で表される中間体化合物 2, 2'-ビチオフェン-5-ボロン酸 4.3 g（淡青白色固体）を収率 73% で得た。
- 20



その構造は¹H-NMR スペクトルにて確認した。測定データを以下に示す。

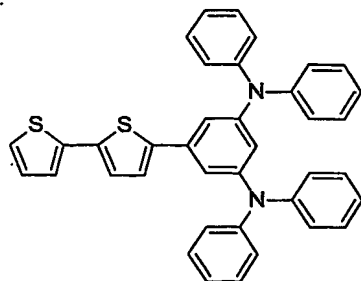
^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 8.30 (s, BOH, 2H), δ 7.60 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.51 (dd, $J = 5.2\text{Hz}$, $J = 1.2\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.34-7.32 (m, チオフェン環, 2H), δ 7.10 (dd, $J = 5.2\text{Hz}$, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H).

- 5 次に、窒素雰囲気下、得られた中間体化合物 2, 2'-ビチオフェン-5-ボロン酸 4.0 g 及び 1, 3, 5-トリプロモベンゼン 9.0 g をテトラヒドロフランに溶解した。この溶液に酢酸パラジウム 0.1 g、トリフェニルホスフィン 0.30 g を加え、さらに水 34 ml に溶解した炭酸ナトリウム 4.4 g を添加し 80°C の油浴中で 6 時間加熱撹拌しながら反応させた。反応終了後、室温まで
- 10 冷却し、水 30 ml を添加した。得られた反応混合物を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck 製 Silicagel 60, 溶離液：塩化メチレン/ n -ヘキサン）により単離精製し、目的物 4.6 g（淡黄色固体）を収率 61% で得た。その構造は ^1H -NMR スペクトルにて、確認した。測定データを以下に示す。
- 15

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.65 (d, $J = 1.6\text{Hz}$, ベンゼン環, 2H), δ 7.55 (t, $J = 1.6\text{Hz}$, ベンゼン環, 1H), δ 7.26-7.25 (チオフェン環, 1H), δ 7.23 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.22 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.15 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.05 (dd, $J = 5.2\text{Hz}$, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H).

20

（合成実施例 1-2） デンドリック構造の末端部分を構成する化合物（a）となる、下記式で示される 5-[2, 2']-ビチオフェニル-5-イル-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミンの合成



〈触媒の調製〉

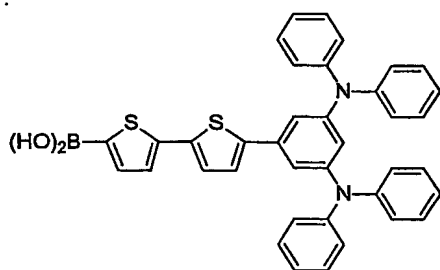
酢酸パラジウム 10 mg にキシレン 4.5 ml を加え、窒素雰囲気下、トリートブチルホスフィン 36 mg を添加後、80℃で30分間加熱して、触媒溶液を得た。

- 5 〈5-[2, 2']ピチオフェニル-5-イル-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミンの合成〉

- 合成実施例 1-1 で得られた 5-(3, 5-ジブロモフェニル)-2, 2'-ピチオフェン 1.80 g、ジフェニルアミン 1.60 g および トブチルホスフィン 1.21 g にキシレン 4.5 ml を加え、窒素雰囲気下、80℃で先に調製した触媒溶液を滴下した。滴下終了後、120℃に温度を上げ、そのまま18時間反応させた。反応後、室温まで冷却して水 10 ml を添加した。有機層を分離し、水層は塩化メチレンで抽出して、先の有機層と合わせた。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck 製 Silicagel 60, 溶離液：塩化メチレン/n-ヘキサン）により単離精製し、目的物 2.20 g（淡黄色固体）を収率 85% で得た。その構造は¹H-NMR スペクトルにて確認した。測定データを以下に示す。
- 10 15

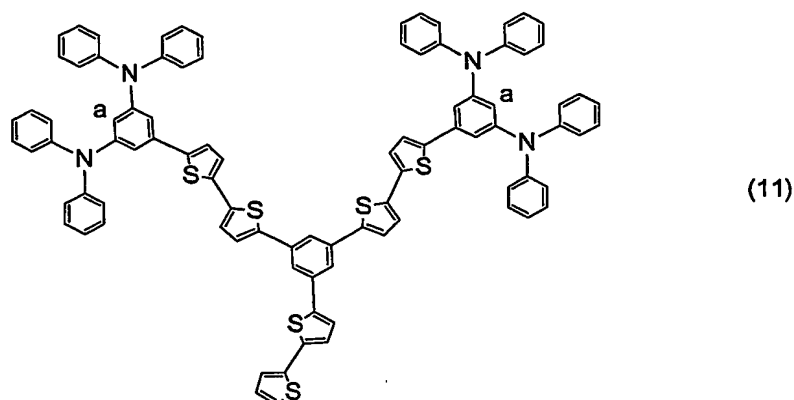
- ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.22 (t, J = 7.8 Hz, ベンゼン環, 8H), δ 7.16 (dd, J = 1.2 Hz, J = 5.2 Hz, チオフェン環, 1H), δ 7.11-7.09 (m, チオフェン環, 1H および ベンゼン環, 8H), δ 7.02-6.96 (m, ベンゼン環, 4H および チオフェン環, 3H), δ 6.90 (d, J = 2.0 Hz, ベンゼン環, 2H), δ 6.73 (t, J = 2.0 Hz, ベンゼン環, 1H)
- 20

- （合成実施例 1-3） デンドリック構造の末端部分を構成する化合物（a）のチオフェン環の α 水素を活性基 B (OH)₂ に変換して化合物（b）とする、下記式で示される 5-(5'-ボロン酸-[2, 2']ピチオフェニル-5-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミンの合成
- 25



- 窒素雰囲気下、合成実施例 1-2 で得られた 5-[2, 2'] ビチオフェニル-5-イル-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミン 2.0 g を脱水テトラヒドロフランに溶解し、ドライアイス-メタノール浴中で冷却した。冷却後、10 wt % リチウムジイソプロピルアミド/n-ヘキサン懸濁液 4.5 g (Aldrich 社製) を滴下し、そのまま 1 時間反応させた。続いてトリメトキシボラン 0.5 g を滴下し、そのまま 1 時間反応させた。反応終了後、水を添加し加水分解させた後、冷却浴をはずして室温へ温度を上げた。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液及びジエチルエーテルを添加し、攪拌、静置してから有機層を分離した。さらに水層をテトラヒドロフラン/ジエチルエーテル (1/2 容量比) 混合溶媒で抽出し、先の有機層をあわせた。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。さらに硫酸ナトリウムで乾燥処理を行なった後、溶媒を減圧留去して粗製物を得た。粗製物をテトラヒドロフラン/n-ヘキサンで再結晶し、目的物 1.5 g (淡黄色固体) を収率 70% で得た。
- その構造は¹H-NMR スペクトル (測定溶媒: DMSO-d₆) にて、8.3 ppm 付近にボロン酸の OH プロトンが観測されたこと、およびベンゼン環由来のプロトンとチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。

- (合成実施例 1-4) 前記化合物 (b) と (c) の Suzuki クロスカップリング反応による、下記式 (11) で示される第 1 世代 dendrimer の合成



(構造式中のaは、 ^1H NMRスペクトルで積分値の基準としたプロトンHaの置換位置を示す。)

〈連続的又は断続的添加法を利用しないSuzukiカップリング反応〉

- 合成実施例1-3で得られた5-(5'-ボロン酸-[2, 2']ピチオフェニル-5-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミン1.30g、合成実施例1-1で得られた5-(3, 5-ジプロモフェニル)-2, 2'-ピチオフェン0.40g、パラジウム酢酸13mg、トリフェニルホスフィン46mgおよび炭酸ナトリウム0.22gに、窒素雰囲気下、THF 10mlと水2mlを加え、還流下で8時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水20mlを添加した。得られた反応混合物を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー(充填剤: Merck製 Silicagel 60, 溶離液: 塩化メチレン/n-ヘキサン)により単離精製し、目的物0.84g(淡黄色固体)を収率60%で得た。その構造は ^1H -NMRスペクトル(測定溶媒: CDCl_3)にて、6.74ppmに観測される窒素原子が2つ隣接したベンゼン環プロトンHaを基準(2H分。式(11)参照。以下、その他の世代についてもHaは窒素原子が2つ隣接したベンゼン核プロトンを示す)とし、ベンゼン環由来のプロトンおよびチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。測定データを以下に示す。GPC測定値は、重量平均分子量(M_w)=1265、数平均分子量(M_n)=1241、分子量分布(M_w/M_n)=1.019であり、目的物が

高純度、単分散であることを確認した。

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.66 (d, $J = 1.2\text{Hz}$, ベンゼン環, 2H), δ 7.65 (t, $J = 1.2\text{Hz}$, ベンゼン環, 1H), δ 7.32 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.30 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 2H), δ 7.25-7.22 (m, ベンゼン環, 16H および
5 チオフェン環, 2H), δ 7.18 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.13-7.10 (m, ベンゼン環, 16H および チオフェン環, 2H), 7.08 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 2H), 7.05 (dd, $J = 5.2\text{Hz}$, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), 7.02-6.98 (m, ベンゼン環, 8H および チオフェン環, 2H), 6.92 (d, $J = 2.0\text{Hz}$, ベンゼン環, 4H), 6.74 (t, $J = 2.0\text{Hz}$, ベンゼン環, 2H).

10 〈有機ホウ素化合物の連続的／断続的添加法、および塩基触媒の断続的添加法によるSuzukiカップリング反応〉

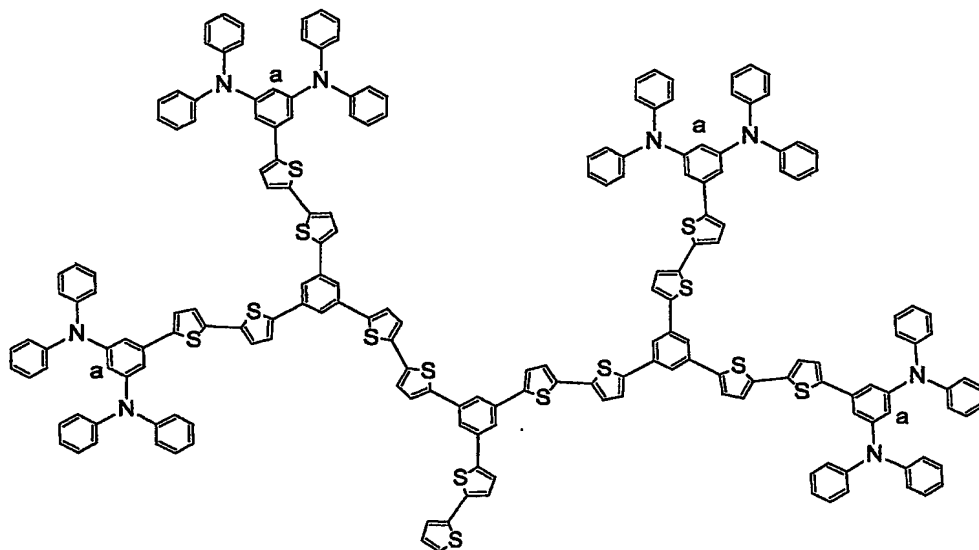
合成実施例1-1で得られた5-(3, 5-ジブロモフェニル)-2, 2'-ビチオフェン0.40g、パラジウム酢酸13mg、トリフェニルホスフィン46mgおよび炭酸ナトリウム0.11gに、窒素雰囲気下、THF 4mlと水1ml
15 1を加え、80℃の油浴で加熱した。ここに合成実施例1-3で得られた5-(5'-ボロン酸-[2, 2']ビチオフェニル-5-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミン0.65gをテトラヒドロフラン3mlに溶解した溶液を、1時間かけて滴下し、さらに還流下で0.5時間反応させた。次いで水1mlに溶解した炭酸ナトリウム0.11gを加えた後、
20 合成実施例1-3で得られた5-(5'-ボロン酸-[2, 2']ビチオフェニル-5-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミン0.65gをテトラヒドロフラン3mlに溶解した溶液を、1時間かけて滴下し、さらに還流下で5.5時間反応させた。

反応終了後、室温まで冷却し、水20mlを添加した。得られた反応混合物を
25 塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck製 Silicagel 60, 溶離液：塩化メチレン／n-ヘキサン）により単離精製し、目的物1.14g（淡黄色固体）を収率82%で得た。連続的および断続的添加法により収率が向上することを確認し

た。その構造は¹H-NMRスペクトルが前記〈連続的又は断続的添加法を利用しないSuzukiカップリング反応〉と一致したこと、およびGPC測定値がほぼ同一であったことにより確認した。

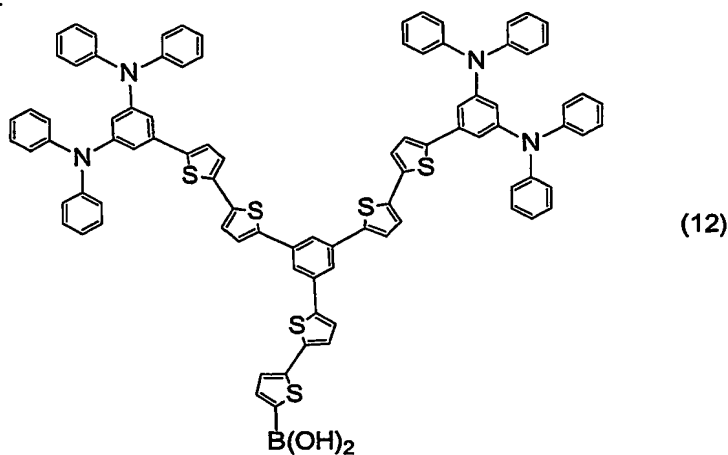
(合成実施例1-5) 下記式で示される第2世代 dendrimer の合成

5



(構造式中のaは、¹H NMRスペクトルで積分値の基準としたプロトンHaの置換位置を示す。)

〈第1世代 dendrimer のチオフェン環のα水素を活性基B(OH)₂に変換する反応により下記式(12)で示される第1世代 dendrimer のボロン酸誘導体の合成〉



窒素雰囲気下、合成実施例 1-4 で得られた第 1 世代デンドリマー 1.4 g を
脱水テトラヒドロフランに溶解し、ドライアイス-メタノール浴中で冷却した。
冷却後、10 wt % リチウムジイソプロピルアミド/*n*-ヘキサン懸濁液 2.
1 g (Aldrich 社製) を滴下し、そのまま 1 時間反応させた。続いてトリメ
5 トキシボラン 0.42 g を滴下し、そのまま 1 時間反応させた。反応終了後、水
を添加し加水分解させた後、冷却浴をはずして室温へ温度を上げた。反応混合物
に飽和塩化アンモニウム水溶液及びジエチルエーテルを添加し、攪拌、静置して
から有機層を分離した。さらに水層をテトラヒドロフラン/ジエチルエーテル(
1/2 容量比)混合溶媒で抽出し、先の有機層をあわせた。得られた有機層を飽
10 和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。さらに硫酸ナトリウムで乾燥処理を行なっ
た後、溶媒を減圧留去して粗製物を得た。粗製物をテトラヒドロフラン/*n*-ヘ
キサンで再結晶し、目的物である第 1 世代のボロン酸誘導体 (以下、「G1-B
(OH)₂」 と略す) 0.9 g (淡黄色固体) を収率 63 % で得た。その構造は
1 H-NMR スペクトル (測定溶媒: DMSO-d₆) にて、8.3 ppm 付近にボロン
15 酸の OH プロトンが観測されたこと、およびベンゼン環由来のプロトンとチオフ
エン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。

〈連続的又は断続的添加法を利用しない Suzuki カップリング反応〉

G1-B (OH)₂ 0.9 g、合成実施例 1-1 で得られた 5-(3, 5-ジ
プロモフェニル)-2, 2'-ビチオフエン 0.12 g、パラジウム酢酸 4 mg
20 、トリフェニルホスフィン 14 mg および炭酸ナトリウム 66 mg に、窒素雰
気下、THF 3 ml と水 0.6 ml を加え、還流下で 8 時間反応させた。反応終
了後、室温まで冷却し、水 3 ml を添加した。得られた反応混合物を塩化メチレ
ンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処
理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー (充
25 填剤: Merck 製 Silicagel 60, 溶離液: 塩化メチレン/*n*-
ヘキサン) により単離精製し、目的物である第 2 世代デンドリマー 0.47 g (
淡黄色固体) を収率 52 % で得た。その構造は 1 H-NMR スペクトル (測定溶
媒: CDCl₃) にて、6.7 ppm 付近に観測される窒素原子が 2 つ隣接したベン
ゼン環プロトン H_a を基準 (4 H 分) とし、6.9-7.4 ppm 付近および 7

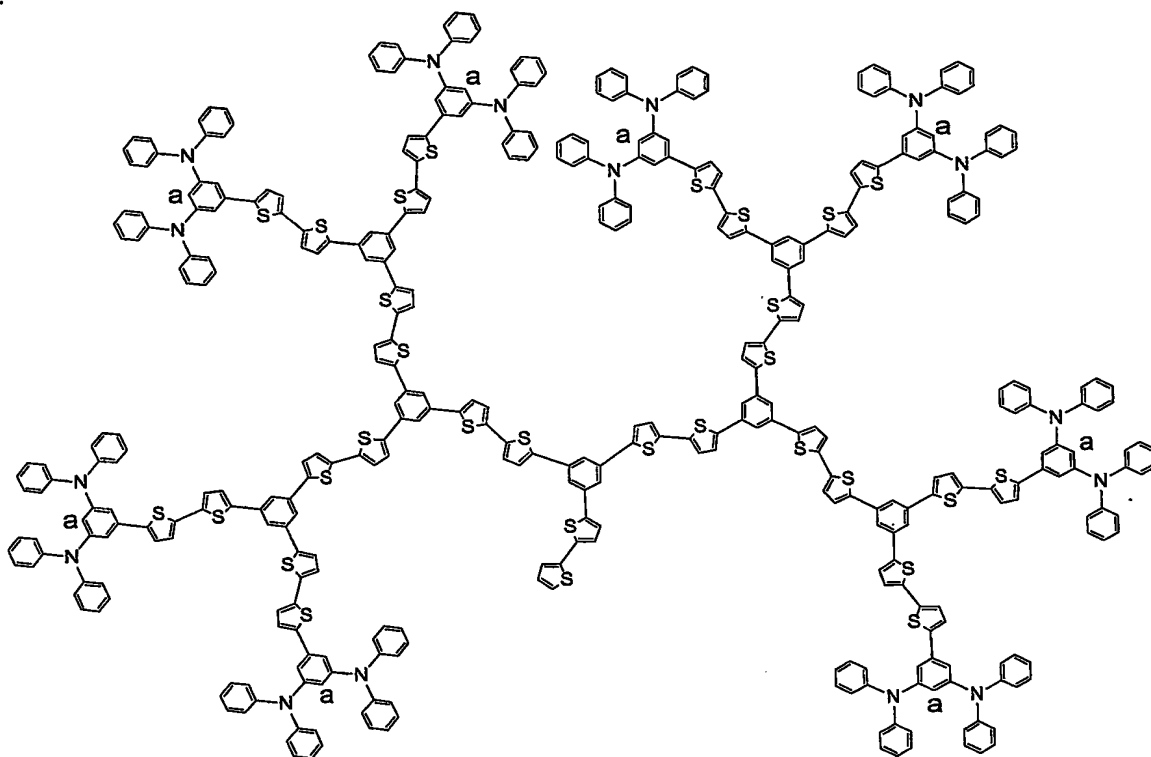
6-7. 8 ppm付近に観測される、ベンゼン環由来のプロトンおよびチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。GPC測定値は、重量平均分子量 (M_w) = 3514、数平均分子量 (M_n) = 3385、分子量分布 (M_w/M_n) = 1.038であり、目的物が高純度、単分散であることを確認した。

〈有機ホウ素化合物の連続／断続的添加法、および塩基触媒の断続的添加法によるSuzukiクロスカップリング反応〉

合成実施例1-1で得られた5-(3, 5-ジブロモフェニル)-2, 2'-ビチオフェン0.12g、パラジウム酢酸4mg、トリフェニルホスフィン14mgおよび炭酸ナトリウム33mgに、窒素雰囲気下、THF1.6mlと水0.3mlを加え、80℃の油浴で加熱した。G1-B(OH)₂ 0.45gをテトラヒドロフラン0.7mlに溶解した溶液を、1時間かけて滴下し、さらに還流下で0.5時間反応させた。次いで水0.3mlに溶解した炭酸ナトリウム33mgを加えた後、G1-B(OH)₂ 0.45gをテトラヒドロフラン0.7mlに溶解した溶液を、1時間かけて滴下し、さらに還流下で5.5時間反応させた。

反応終了後、室温まで冷却し、水3mlを添加した。得られた反応混合物を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck製 Silicagel 60, 溶離液：塩化メチレン／n-ヘキサン）により単離精製し、目的物である第2世代デンドリマー0.64g（淡黄色固体）を収率71%で得た。連続的および断続的添加法により収率が向上することを確認した。その構造は¹H-NMRスペクトルが、前記〈連続的又は断続的添加法を利用しないSuzukiカップリング反応〉と一致したこと、およびGPC測定値がほぼ同一であったことにより確認した。

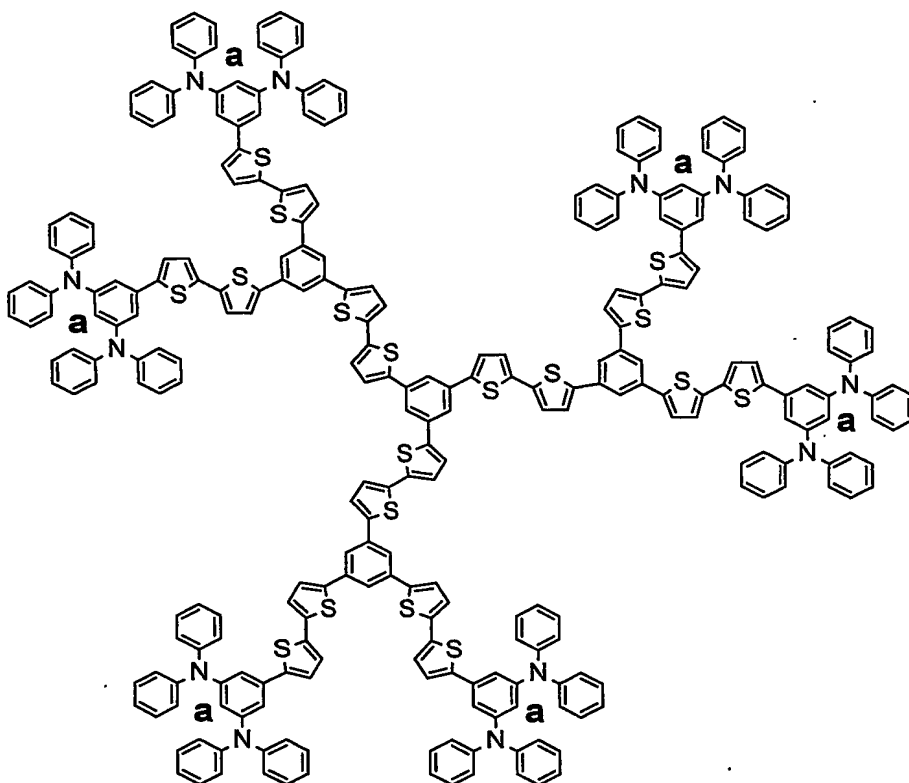
（合成実施例1-6） 下記式で示される第3世代デンドリマーの合成



(構造式中のaは、 ^1H NMRスペクトルで積分値の基準としたプロトンHaの置換位置を示す。)

- 合成実施例 1－5 で得られた第 2 世代 dendリマーのチオフェン環の α 水素を活性基 B (OH) $_2$ に変換する反応により第 2 世代 dendリマーのボロン酸誘導体を合成し、次いで合成実施例 1－1 で得られた 5－(3, 5－ジプロモフェニル)－2, 2'－ビチオフェンと Suzuki クロスカップリング反応を行い、第 3 世代 dendリマーを合成した。なお、実施例 1－5 の条件で、第 1 世代 dendリマーの代わりに第 2 世代 dendリマーを用いる以外は全て同じ条件で行なった。得られた物質の構造は ^1H －NMR スペクトル(測定溶媒: CDCl_3)にて、6.7 ppm 付近に観測される窒素原子が 2 つ隣接したベンゼン環プロトン Ha を基準 (8 H 分) とし、6.9－7.4 ppm 付近および 7.6－7.8 ppm 付近に観測される、ベンゼン環由来のプロトンおよびチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。GPC 測定値は、重量平均分子量 (M_w) = 7890、数平均分子量 (M_n) = 7610、分子量分布 (M_w/M_n) = 1.037 であり、目的物が高純度、単分散であることを確認した。
- 15 [合成実施例 2] 下記式で表わされる第 1 世代 3 分岐 dendリマー (第 1 世代

デンドリマーのベンゼン核コアへの結合)。



(構造式中のaは、 ^1H NMRスペクトルで積分値の基準としたプロトンHaの置換位置を示す。)

〈連続的又は断続的添加法を利用しないSuzukiクロスカップリング反応〉

合成実施例 (1-5) の〈第1世代デンドリマーのチオフェン環の α 水素を活性基B (OH) $_2$ に変換する反応〉により得られた式 (12) で表わされる第1世代デンドリマーのボロン酸誘導体G1-B (OH) $_2$ 1.03 g、1, 3, 5-トリプロモベンゼン68 mg、パラジウム酢酸15 mg、トリフェニルホスフィン51 mgおよび炭酸ナトリウム95 mgに、窒素雰囲気下、THF 6 mlと水1 mlを加え、還流下で8時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水3 mlを添加した。得られた反応混合物をクロロホルムで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー (充填剤: Merck製 Silicagel 60, 溶離液: 塩化メチレン/n-ヘキサン) により単離精製し、さらにクロロホルムで再結晶し、目的物である第1世代3分岐デンドリマー 0.36 g (淡黄色固体) を収率39%で得た。その構造は ^1H -NMRスペク

トル(測定溶媒: CDCl_3)にて、6.7 ppm付近に観測される窒素原子が2つ隣接したベンゼン環プロトンHaを基準(6H分)とし、6.9-7.2 ppm付近および7.4-7.5 ppm付近に観測される、ベンゼン環由来のプロトンおよびチオフエン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。測定データを以下に示す。GPC測定値は、重量平均分子量(M_w) = 5017、数平均分子量(M_n) = 4667、分子量分布(M_w/M_n) = 1.073であり、目的物が高純度、単分散であることを確認した。

^1H NMR (CDCl_3) 7.48 (s, ベンゼン環, 3H), 7.46 (s, ベンゼン環, 6H), 7.43 (s, ベンゼン環, 3H), 7.22-7.18 (m, ベンゼン環およびチオフエン環, 57H), 7.10-7.08 (m, ベンゼン環およびチオフエン環, 60H), 6.99-6.94 (m, ベンゼン環およびチオフエン環, 33H), 6.90 (d, $J = 0.8\text{Hz}$, ベンゼン環, 12H), 6.87 (d, $J = 3.2\text{Hz}$, チオフエン環, 6H), 6.73 (t, $J = 2.0\text{Hz}$, ベンゼン環, 6H).

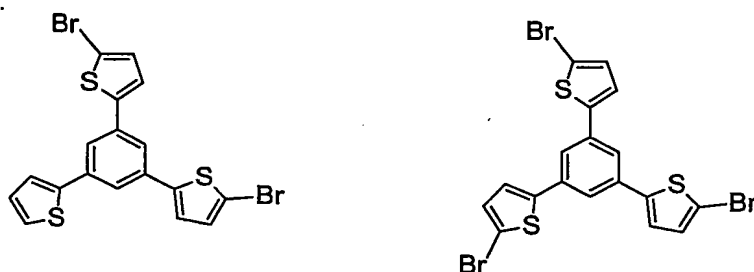
〈有機ホウ素化合物の連続/断続的添加法、および塩基触媒の断続的添加法によるSuzukiクロスカップリング反応〉

1, 3, 5-トリプロモベンゼン68mg、パラジウム酢酸15mg、トリフェニルホスフィン51mgおよび炭酸ナトリウム32mgに、窒素雰囲気下、THF 1.5mlと水0.4mlを加え、80℃の油浴で加熱した。ここに合成実施例(1-5)の〈第1世代 dendrimer のチオフエン環の α 水素を活性基B(OH)₂に変換する反応〉により得られた式(12)で表わされる第1世代 dendrimer のボロン酸誘導体G1-B(OH)₂ 0.34gをテトラヒドロフラン1.5mlに溶解した溶液を、1時間かけて滴下し、さらに還流下で0.5時間反応させた。次いで水0.3mlに溶解した炭酸ナトリウム32mgを加えた後、G1-B(OH)₂ 0.34gをテトラヒドロフラン1.5mlに溶解した溶液を、1時間かけて滴下し、さらに還流下で0.5時間反応させた。次いで水0.3mlに溶解した炭酸ナトリウム32mgを加えた後、G1-B(OH)₂ 0.34gをテトラヒドロフラン1.5mlに溶解した溶液を、1時間かけて滴下し、さらに還流下で4時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水3mlを添加した。得られた反応混合物をクロロホルムで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで

粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck製 Silica gel 60， 溶離液：塩化メチレン／*n*-ヘキサン）により単離精製し、さらにクロロホルムで再結晶し、目的物である第1世代3分岐デンドリマー0.48 g（淡黄色固体）を収率52%で得た。連続的および断続的添加法により収率が向上することを確認した。その構造は、前記〈連続的又は断続的添加法を利用しないSuzukiカップリング反応〉と¹H NMRスペクトルが一致し、GPC分析値がほぼ同一であったことにより確認した。

（合成実施例3）第1世代3分岐デンドリマーの合成

（合成実施例3-1）デンドリック構造の単量体単位の化合物（c）となる、下記式で示される3，5-ビス[2-（5-ブロモチエニル）]-2-チエニルベンゼン、および1，3，5-トリス[2-（5-ブロモチエニル）]ベンゼンの合成

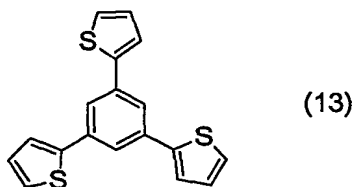


〈有機ホウ素化合物の連続的添加法を利用しないSuzukiクロスカップリング反応〉

窒素雰囲気下、チオフェン14 gの脱水テトラヒドロフラン100 mlに溶解し、ドライアイス-メタノール浴中で冷却した。-70℃以下に冷却後、1.6 M-*n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液100 mlを40分間で滴下した。さらに1時間反応させた後、トリメトキシボラン20 gを10分間かけて滴下した後、冷却浴を外してゆっくりと室温まで昇温し、反応混合物Aを得た。ここに、1，3，5-トリプロモベンゼン13 g、酢酸パラジウム0.8 g、トリフェニルホスフィン2.9 g、及び炭酸ナトリウム8.7 gをあらかじめ脱気および窒素置換したメタノール130 ml及び水25 mlを加え、さらに窒素置換した後、85℃の油浴中で4時間反応した。反応終了後、メタノール50 ml及び水

100 ml を添加し、室温まで冷却した。析出物をろ過し、塩化メチレン 100 ml 及び水 100 ml を加えた。不溶成分をろ別除去した後、有機層を分離し、水次いで飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理後、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（
5 充填剤：Merck 製 Silica gel 60，溶離液：塩化メチレン／*n*-ヘキサン）により精製し、さらに塩化メチレン-メタノールで再結晶することで、下記式（13）に示す中間体となる 1，3，5-トリス（2-チエニル）ベンゼン 7.6 g（白色粉末）を収率 57% で得た。その構造は¹H NMR スペクトルにて確認した。測定データを以下に示す。

10



¹H NMR (CDCl₃) δ 7.81 (s, ベンゼン環, 3H), δ 7.74 (dd, J = 3.6, 0.8 Hz, チオフェン環, 3H), δ 7.65 (dd, J = 5.2, 0.8 Hz, チオフェン環, 3H), δ 7.21 (dd, J = 5.2, 3.6 Hz, チオフェン環, 3H).

〈有機ホウ素化合物の連続的添加法によるSuzukiカップリング反応〉

- 15 窒素雰囲気下、チオフェン 14 g の脱水テトラヒドロフラン 100 ml に溶解し、ドライアイス-メタノール浴中で冷却した。-70℃以下に冷却後、1.6 M-*n*-ブチルリチウム／ヘキサン溶液 100 ml を 40 分間で滴下した。さらに 1 時間反応させた後、トリメトキシボラン 20 g を 10 分間かけて滴下した後、冷却浴を外してゆっくりと室温まで昇温し、反応混合物 A を得た。次いで、
20 1,3,5-トリプロモベンゼン 13 g、酢酸パラジウム 0.8 g、トリフェニルホスフィン 2.9 g、及び炭酸ナトリウム 8.7 g をあらかじめ脱気および窒素置換したメタノール 130 ml 及び水 25 ml を加え、さらに窒素置換した後、85℃の油浴中で加熱攪拌し、先に調製した反応混合物 A を 80 分かけて滴下し、さらに 3 時間反応した。反応終了後、メタノール 50 ml 及び水 100 ml を
25 添加し、室温まで冷却した。析出物をろ過し、塩化メチレン 100 ml 及び水 1

00mlを加えた。不溶成分をろ別除去した後、有機層を分離し、水次いで飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理後、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck製Silicagel 60，溶離液：塩化メチレン／*n*-ヘキサン）により精製し、さらに塩化メチレン-メタノールで再結晶することで、式（13）に示す中間体となる1, 3, 5-トリス（2-チエニル）ベンゼン12g（白色粉末）を収率90%で得た。有機ホウ素化合物の連続的添加法により収率が向上することを確認した。その構造は¹H-NMRスペクトルが前記〈有機ホウ素化合物の連続的添加法を利用しないSuzukiクロスカップリング反応〉と一致したことにより確認した。

〈中間体1, 3, 5-トリス（2-チエニル）ベンゼンのプロモ化反応〉

得られた1, 3, 5-トリス（2-チエニル）ベンゼン2.0gをジメチルホルムアミド10mlに溶解し、氷水浴中で冷却した。そこにN-ブロモコハク酸イミド2.4gのジメチルホルムアミド（9ml）溶液を添加した後、氷水浴を外して室温まで昇温した。反応終了後、水を添加した。得られた反応混合物をクロロホルムで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck製Silicagel 60，溶離液：クロロホルム／*n*-ヘキサン）によりそれぞれ単離精製し、目的の3, 5-ビス[2-（5-ブロモチエニル）]-2-チエニルベンゼン1.05g（白色固体）及び1, 3, 5-トリス[2-（5-ブロモチエニル）]ベンゼン1.49g（白色固体）を得た。その構造は¹H-NMRスペクトルにより確認した。測定データを以下に示す。

3, 5-ビス[2-（5-ブロモチエニル）]-2-チエニルベンゼン

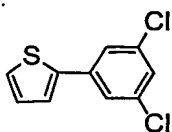
¹H NMR (CDCl₃) δ 7.64 (d, J = 1.6Hz, ベンゼン環, 2H), δ 7.52 (t, J = 1.6 Hz, ベンゼン環, 1H), δ 7.39 (dd, J = 1.2Hz, J = 3.6 Hz, チオフェン環, 1H), δ 7.35 (dd, J = 1.2Hz, J = 5.2Hz, チオフェン環, 1H), δ 7.15-7.12 (m, チオフェン環, 3H) δ 7.08 (d, J = 4.0Hz, チオフェン環, 2H).

1, 3, 5-トリス[2-（5-ブロモチエニル）]ベンゼン

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.53 (s, ベンゼン環, 3H), δ 7.07 (d, $J = 4.0$ Hz, チオフェン環, 3H), δ 7.00 (d, $J = 4.0$ Hz, チオフェン環, 3H).

(合成実施例 3-2) 下記式で表わされる 1, 3-ジクロロ-5-(2-チエニル)ベンゼンの合成

5



〈有機ホウ素化合物の連続的添加法を利用しないSuzukiクロスカップリング反応〉

窒素雰囲気下、チオフェン 7.0 g を脱水テトラヒドロフラン 55 ml に溶解し、ドライアイス-メタノール浴中で冷却した。-70°C 以下に冷却後、1.6 M-*n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 50 ml を 1 時間で滴下した。さらに 1 時間反応させた後、トリメトキシボラン 9.8 g を 10 分間かけて滴下した後、冷却浴から外してゆっくりと室温まで昇温し、反応混合物 A を得た。次いで反応混合物 A に、窒素下雰囲気下、1-ブロモ-3, 5-ジクロロベンゼン 16.3 g、酢酸パラジウム 0.5 g、トリフェニルホスフィン 1.7 g、及び炭酸ナトリウム 6.9 g をあらかじめ脱気および窒素置換したメタノール 150 ml 及び水 30 ml を加え、さらに窒素置換した後、85°C の油浴中で 4 時間反応した。反応終了後、メタノール 50 ml 及び水 100 ml を添加し室温まで冷却した。析出物をろ別除去し、塩化メチレン 100 ml 及び水 100 ml を加えた。不溶成分をろ別除去した後、有機層を分離し、水、次いで飽和塩化ナトリウムで 3 回洗淨した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理後、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck 製 Silicagel 60，溶離液：塩化メチレン/*n*-ヘキサン）により精製することで、目的物 11.7 g（白色粉末）を収率 70% で得た。その構造は ^1H NMR スペクトルにて確認した。測定データを以下に示す。

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.47 (d, $J = 0.8$ Hz, ベンゼン環, 2H), δ 7.35 (d, $J = 5.2$ Hz, チオフェン環, 1H), δ 7.32 (d, $J = 3.6$, チオフェン環, 1H), δ 7.26

(br, ベンゼン環 1H), δ 7.09 (dd, $J = 5.2, 3.6$ Hz, チオフェン環, 1H).

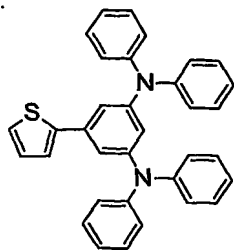
〈有機ホウ素化合物の連続的添加法によるSuzukiクロスカップリング反応〉

窒素下雰囲気下、1-ブロモ-3,5-ジクロロベンゼン 1.6 g、酢酸パラジウム 0.5 g、トリフェニルホスフィン 1.7 g、及び炭酸ナトリウム 6.

- 5 9 g をあらかじめ脱気および窒素置換したメタノール 150 ml 及び水 30 ml を加え、さらに窒素置換した後、85℃の油浴中で加熱撹拌した。そこに前記〈有機ホウ素化合物の連続的添加法を利用しないSuzukiクロスカップリング反応〉と同様に調製した反応混合物Aを1時間かけて滴下し、さらに3時間反応した。反応終了後、メタノール 50 ml 及び水 100 ml を添加し室温まで冷却した。

- 10 析出物をろ別除去し、塩化メチレン 100 ml 及び水 100 ml を加えた。不溶成分をろ別除去した後、有機層を分離し、水、次いで飽和塩化ナトリウムで3回洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理後、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck製Silica gel 60, 溶離液：塩化メチレン/*n*-ヘキサン）により精製することで、目的
- 15 物 1.5 g（白色粉末）を収率90%で得た。前記〈有機ホウ素化合物の連続的添加法を利用しないSuzukiクロスカップリング反応〉に比べ収率が向上することを確認した。その構造は¹H NMRスペクトルが前記〈有機ホウ素化合物の連続的添加法を利用しないSuzukiクロスカップリング反応〉と一致したことにより確認した。

- 20 （合成実施例3-3） デンドリック構造の末端部分を構成する化合物（a）となる、下記式で示される5-(2-チエニル)-N,N,N',N'-テトラフェニル-1,3-フェニレンジアミンの合成



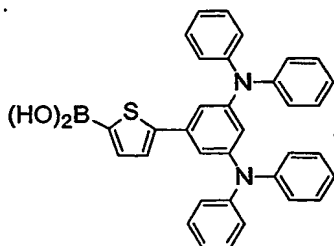
窒素下雰囲気下、酢酸パラジウム 0.01 g のキシレン 50 ml 溶液に、トリ

ー t-ブチルホスフィン 3.5 g を添加し、80℃の油浴中で10分間加熱撹拌、室温まで冷却することで触媒を調製した。続いて、窒素雰囲気下、合成実施例 3-2 で合成した 1, 3-ジクロロ-5-(2-チエニル)ベンゼン 10 g、ジフェニルアミン 16 g 及びカリウム-tert-ブトキシド 12 g をキシレン 18 ml
5 に加え、80℃の油浴中で加熱した後、先に調製した触媒を添加し、その後 120℃の油浴で 18 時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、有機層を水で洗浄、水層は塩化メチレンで 2 回抽出し、有機層を合わせ、さらに水で洗浄した。得られた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理後、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck 製 Silica gel
10 160, 溶離液：塩化メチレン/n-ヘキサン）により精製し、さらに塩化メチレン-メタノールで再結晶することで目的物 1.5 g（白色粉末）を収率 70% で得た。その構造は¹H NMR スペクトルにて確認した。測定データを以下に示す。

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.22 (t, ベンゼン環, J = 7.6 Hz, 8H), δ 7.16 (dd, J =
15 1.0, 5.2 Hz, チオフェン環, 1H), δ 7.09 (d, J = 7.6 Hz, ベンゼン環, 8H),
δ 7.06 (dd, J = 1.0, 3.6 Hz, チオフェン環 1H), δ 7.00-6.94 (m, ベンゼン環及びチオフェン環, 5H), δ 6.91 (d, J = 2.0 Hz, ベンゼン環, 2H), δ 6.73 (t, J = 2.0 Hz, ベンゼン環, 1H).

¹H NMR (DMSO) δ 7.43 (dd, J = 1.2, 5.2 Hz, チオフェン環, 1H), δ 7.29 (t,
20 , J = 8.0 Hz, ベンゼン環, 8H), δ 7.43 (dd, J = 1.2, 3.6 Hz, ベンゼン環, 1H), δ 7.07-7.00 (m, ベンゼン環及びチオフェン環, 13H), δ 6.73 (d, J = 2.0 Hz, ベンゼン環, 2H), δ 6.53 (t, J = 2.0 Hz, ベンゼン環, 1H).

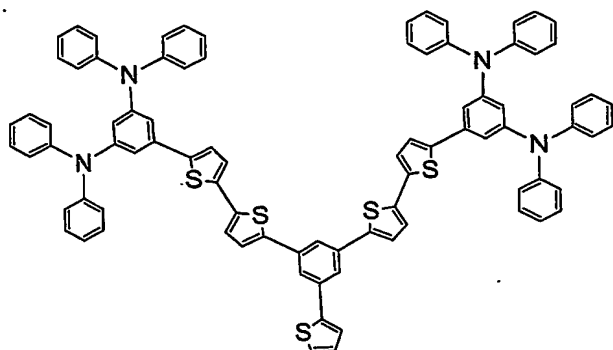
（合成実施例 3-4）デンドリック構造の末端部分を構成する化合物（a）のチオフェン環の α 水素を活性基 B (OH)₂ に変換して化合物（b）とする、下
25 記式で示される 5-(5-ボロン酸-チオフェン-2-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミンの合成



窒素雰囲気下、ジイソプロピルアミン 3.2 g を脱水テトラヒドロフラン 50 ml に溶解し、ドライアイスメタノール浴中で冷却した後、 -70°C 以下で、1.6 M-*n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 19 ml を 10 分間で滴下し、 0°C で 30 分反応させ、リチウムジイソプロピルアミド (LDA) 溶液を調製した。続いて、合成実施例 3-3 で合成した 5-(2-チエニル)-*N,N,N',N'*-テトラフェニルー 1, 3-フェニレンジアミン 5.0 g を脱水テトラヒドロフラン 30 ml に溶解し、ドライアイス-メタノール浴中で冷却した。この溶液に、さきに調製した LDA 溶液を 1 時間で滴下した。さらに -70°C 以下で 1 時間反応した後、トリメトキシボラン 6.9 g を 10 分間かけて滴下し、その後 1 時間かけてゆっくりと室温まで昇温した。反応終了後、氷水浴中で冷却した後、ジエチルエーテル 70 ml 及び水 20 ml を添加し加水分解させた後、室温まで昇温した。続いて、水 50 ml および飽和塩化アンモニウム水溶液 70 ml を添加し、有機層を分離した。有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液 120 ml で 2 回、飽和塩化ナトリウム水溶液 120 ml で 2 回洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで、目的物 5.4 g (微黄色粉末) を収率 99% で得た。その構造は ^1H NMR スペクトルにて確認した。測定データを以下に示す。

^1H NMR (DMSO) δ 8.20 (s, ボロン酸, 2H), δ 7.52 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.29 (t, $J = 3.6\text{Hz}$, ベンゼン環, 9H), δ 7.16 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.07-7.02 (m, ベンゼン環, 12H), δ 6.75 (d, $J = 2.0\text{Hz}$, ベンゼン環, 1H), δ 6.54 (t, $J = 2.0\text{Hz}$, ベンゼン環, 1H)。

(合成実施例 3-5) 下記式で表わされる第 1 世代デンドロンの合成



〈有機ホウ素化合物の連続／断続的添加法、および塩基触媒の断続的添加法を利用しないSuzukiクロスカップリング反応〉

合成実施例 3-1 で得られた 3, 5-ビス[2-(5-ブロモチエニル)]-2-チエニルベンゼン 1.49 g、合成実施例 3-4 で得られた 5-(5-ボロン酸-チオフェン-2-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミン 3.98 g、パラジウム酢酸 69 mg、トリフェニルホスフィン 0.24 g および炭酸ナトリウム 0.85 g に、窒素雰囲気下、THF 30 ml と水 6 ml を加え、還流下で 8 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水 20 ml を添加した。得られた反応混合物を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck 製 Silicagel 60、溶離液：塩化メチレン／n-ヘキサン）により単離精製し、目的物 2.43 g（白色固体）を収率 60% で得た。その構造は¹H-NMR スペクトルにより確認した。測定データを以下に示す。

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.68 (d, J = 1.6 Hz, ベンゼン環, 2H), δ 7.65 (t, J = 1.6 Hz, ベンゼン環, 1H), δ 7.40 (dd, J = 1.0 Hz, J = 3.4 Hz, チオフェン環, 1H), δ 7.34 (dd, J = 1.0 Hz, J = 5.2 Hz, チオフェン環, 1H), δ 7.29 (d, J = 3.6 Hz, チオフェン環, 2H), δ 7.26-7.22 (m, ベンゼン環, 16H および チオフェン環, 2H), δ 7.13-7.08 (m, ベンゼン環, 16H および チオフェン環, 4H), 7.02-6.98 (m, ベンゼン環, 8H および チオフェン環, 1H), 6.91 (d, J = 2.0 Hz, ベンゼン環, 4H), 6.74 (t, J = 2.0 Hz, ベンゼン環, 2H).

〈有機ホウ素化合物の連続／断続的添加法、および塩基触媒の断続的添加法に

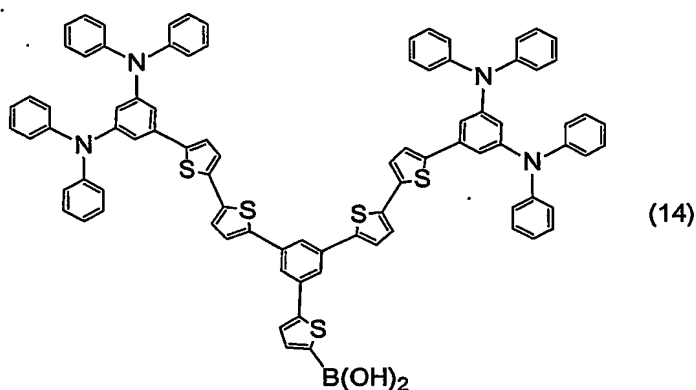
よるSuzukiクロスカップリング反応)

合成実施例3-1で得られた3, 5-ビス[2-(5-ブロモチエニル)]-2-チエニルベンゼン1.49g、パラジウム酢酸69mg、トリフェニルホスフィン0.24gおよび炭酸ナトリウム0.43gに、窒素雰囲気下、THF 10
5 mlと水3mlを加え、80℃の油浴で加熱した。ここへ合成実施例3-4で得られた5-(5-ボロン酸-チオフェン-2-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミン1.99gをテトラヒドロフラン10mlに溶解した溶液を、1時間かけて滴下し、還流下で0.5時間反応させた。次いで水3mlに溶解した炭酸ナトリウム0.42gを加えた後、合成実施例
10 3-4で得られた5-(5-ボロン酸-チオフェン-2-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミン1.99gをテトラヒドロフラン10mlに溶解した溶液を、1時間かけて滴下し、還流下で5.5時間反応させた。

反応終了後、室温まで冷却し、水20mlを添加した。得られた反応混合物を
15 塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィ(充填剤:Merck製Silicagel 60, 溶離液:塩化メチレン/n-ヘキサン)により単離精製し、目的物3.40g(白色固体)を収率84%で得た。有機ホウ素化合物の連続/断続的添加法、および塩基触媒の断続的添加法により収率が向上することを確認した。その構造は¹H-NMRスペクトルが合成実施例3-5と一致したことで確認した。

(合成実施例3-6) 合成実施例2と同じ構造の第1世代3分岐デンドリマーの合成

〈第1世代デンドリマーのチオフェン環のα水素を活性基B(OH)₂に変換
25 する反応により下記式(14)で示される第1世代デンドリマーのボロン酸誘導体の合成〉



- 窒素雰囲気下、ジイソプロピルアミン 0.73 g を脱水テトラヒドロフラン 10 ml に溶解し、ドライアイスマタノール浴中で冷却した後、 -70°C 以下で、1.6 M-*n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 4.3 ml を 10 分間で滴下し、 0°C で 15 分反応させ、リチウムジイソプロピルアミド (LDA) 溶液を調製した。続いて、合成実施例 3-5 で得られた第 1 世代デンドリマー 2.0 g を脱水テトラヒドロフラン 30 ml に溶解し、ドライアイスマタノール浴中で冷却した。この溶液に、さきに調製した LDA 溶液を 20 分間で滴下した。さらに -70°C 以下で 1 時間反応した後、トリメトキシボラン 1.6 g を 10 分間かけて滴下し、その後 1 時間かけてゆっくりと室温まで昇温した。反応終了後、氷水浴中で冷却した後、ジエチルエーテル 20 ml 及び水 20 ml を添加し加水分解させた後、室温まで昇温した。続いて、飽和塩化アンモニウム水溶液 20 ml を添加し、有機層を分離した。有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液 50 ml で 3 回、飽和塩化ナトリウム水溶液 50 ml で 2 回洗浄した。さらに硫酸ナトリウムで乾燥処理を行なった後、溶媒を減圧留去して粗製物を得た。粗製物をテトラヒドロフラン/*n*-ヘキサンで再結晶し、目的物である第 1 世代のボロン酸誘導体 2.0 g (淡黄色固体) を収率 97% で得た。その構造は $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (測定溶媒: DMSO-d_6) にて、8.3 ppm 付近にボロン酸の OH プロトンが観測されたこと、およびベンゼン環由来のプロトンとチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。

〈有機ホウ素化合物の連続/断続的添加法、および塩基触媒の断続的添加法を利用しない Suzuki クロスカップリング反応〉

上記式(14)で表される第1世代デンドリマーのボロン酸誘導体2.1g、合成実施例3-1で得られた1,3,5-トリス[2-(5-ブロモチエニル)]ベンゼン238mg、パラジウム酢酸14mg、トリフェニルホスフィン50mgおよび炭酸ナトリウム0.18gに、窒素雰囲気下、THF28mlと水2mlを加え、還流下で8時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水20mlを添加した。得られた反応混合物をクロロホルムで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー(充填剤:Merck製Silicagel60, 溶離液:塩化メチレン/n-ヘキサン)により単離精製し、さらにクロロホルムで再結晶し、目的物である第1世代3分岐デンドリマー0.74g(淡黄色固体)を収率41%で得た。¹H NMRスペクトルが合成実施例2と一致することを確認した。GPC測定値は、重量平均分子量(Mw)=5240、数平均分子量(Mn)=4855、分子量分布(Mw/Mn)=1.079であり、目的物が高純度、単分散であることを確認した。

〈有機ホウ素化合物の連続/断続的添加法、および塩基触媒の断続的添加法によるSuzukiクロスカップリング反応〉

合成実施例3-1で得られた1,3,5-トリス[2-(5-ブロモチエニル)]ベンゼン238mg、パラジウム酢酸14mg、トリフェニルホスフィン50mgおよび炭酸ナトリウム0.06gに、窒素雰囲気下、THF2mlと水0.4mlを加え、80℃の油浴で加熱した。ここに式(14)で表される第1世代デンドリマーのボロン酸誘導体0.7gをテトラヒドロフラン8.4mlに溶解した溶液を、1時間で滴下し、還流下で0.5時間反応させた。次いで水0.4mlに溶解した炭酸ナトリウム0.06gを加え、式(14)で表される第1世代デンドリマーのボロン酸誘導体0.7gをテトラヒドロフラン8.4mlに溶解した溶液を、1時間で滴下し、還流下で0.5時間反応させた。次いで水0.4mlに溶解した炭酸ナトリウム0.06gを加え、式(14)で表される第1世代デンドリマーのボロン酸誘導体0.7gをテトラヒドロフラン8.4mlに溶解した溶液を、1時間で滴下し、還流下で4時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水20mlを添加した。得られた反応混合物をクロロホルムで

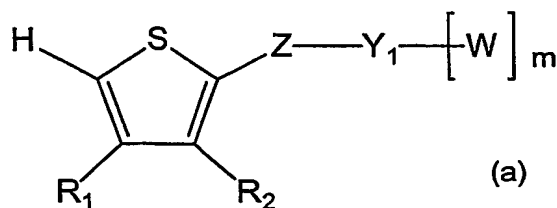
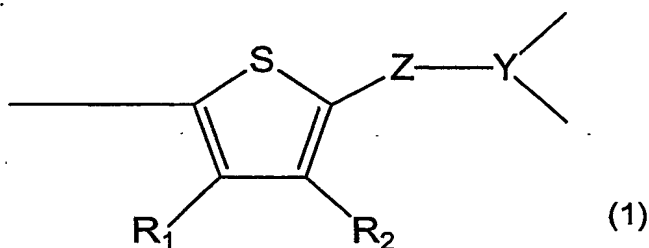
抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck製 Silicagel 60， 溶離液：塩化メチレン／*n*-ヘキサン）により単離精製し、さらにクロロホルムで再結晶し、目的物である第1世代3分岐デンドリマー1.01 g（淡黄色固体）を収率56%で得た。有機ホウ素化合物の連続／断続添加、および塩基触媒の断続添加により、収率が向上することを確認した。その構造は¹H NMRスペクトルが前記〈有機ホウ素化合物の連続／断続的添加法、および塩基触媒の断続的添加法を利用しないSuzukiクロスカップリング反応〉と一致したこと、およびGPC測定値がほぼ同一であることにより確認した。

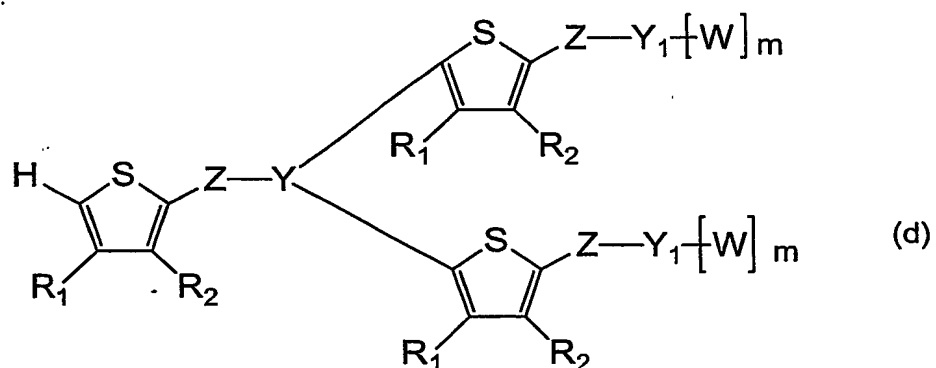
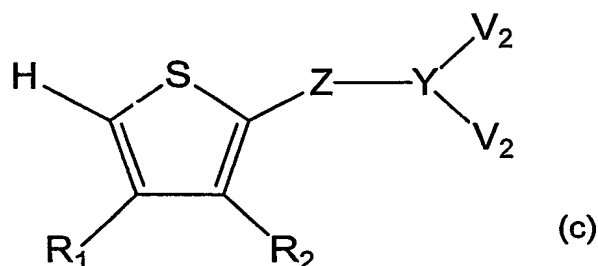
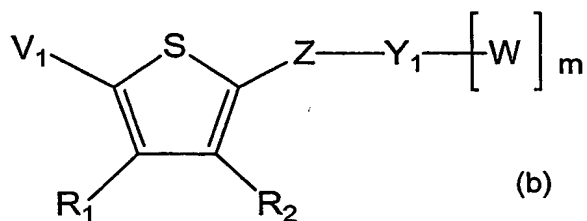
産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、過剰の原料を必要とせず合成中間体の精製も比較的容易である「Convergent法」を用いるため、欠陥がなく高純度のデンドリマーを効率的に合成することができ、化学分野、医薬分野、電子材料分野などにおいて、種々の高機能材料の創製に有用な高分子材料として期待される、チエニレン構造を有する新規なデンドリマーの提供が可能となる。

請 求 の 範 囲

1. チェニレン構造を含む線状部と置換基を有してもよい3価の有機基である分岐部Yとからなる下記一般式(1)の繰り返し構造単位を有するデンドリマーをConvergent法により製造するデンドリマーの製造方法であって、末端部分を構成するチェニレン構造を有する下記化合物(a)のチオフェン環の α 位水素をsuzukiクロスカップリング反応する活性基 V_1 に変換して下記化合物(b)とする反応工程1と、線状部及び分岐部Yを有すると共に分岐部Yに前記活性基 V_1 とsuzukiクロスカップリング反応する2つの活性基 V_2 を有する下記化合物(c)と前記化合物(b)とをsuzukiクロスカップリング反応させて下記化合物(d)を得る反応工程2と、この生成物のチオフェン環の α 位水素をsuzukiクロスカップリング反応する活性基 V_1 に変換すると共にこれに下記化合物(c)を反応させて次世代のデンドロンを得る反応工程3と、この反応工程3を必要に応じて繰り返してデンドリマーとする工程とを具備することを特徴とするデンドリマーの製造方法。

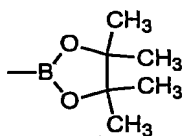
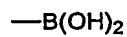




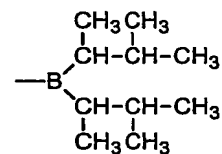
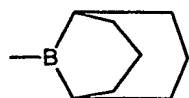
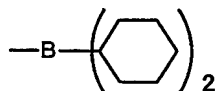
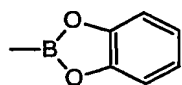
(式中Zは、置換基を有してもよい活性基を含まない2価の有機基又は単結合
 5 であり、 R_1 、 R_2 は、水素、アルキル基及びアルコキシ基から選択される。また、Yは、置換基を有してもよい3価の有機基であり、 Y_1 は、Yと同一又はY
 と同一骨格を有する有機基である。Wは、置換基を有してもよい活性基を含ま
 ない1価の有機基であり、存在しなくてもよく、mは0又は1以上の整数である。
 10 活性基 V_1 及び V_2 は、互いにsuzukiクロスカップリング反応する活性基から選
 択される。)

2. 請求の範囲1において、前記活性基 V_1 が下記グループ1から選択され
 且つ前記活性基 V_2 が下記グループ2から選択されることを特徴とするデンドリ
 マーの製造方法。

グループ 1



R=メチル, エチル, イソプロピル, ブチル



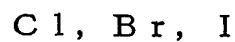
グループ 2



$$k = 1 \sim 4$$

3. 請求の範囲 1 において、前記活性基 V_1 が下記グループ 3 から選択され
 且つ前記活性基 V_2 が下記グループ 4 から選択されることを特徴とするデンドリ
 5 マーの製造方法。

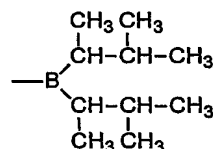
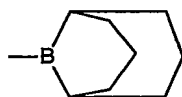
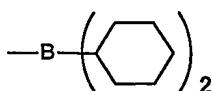
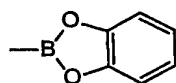
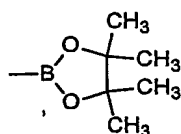
グループ 3



グループ 4

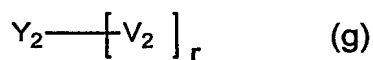
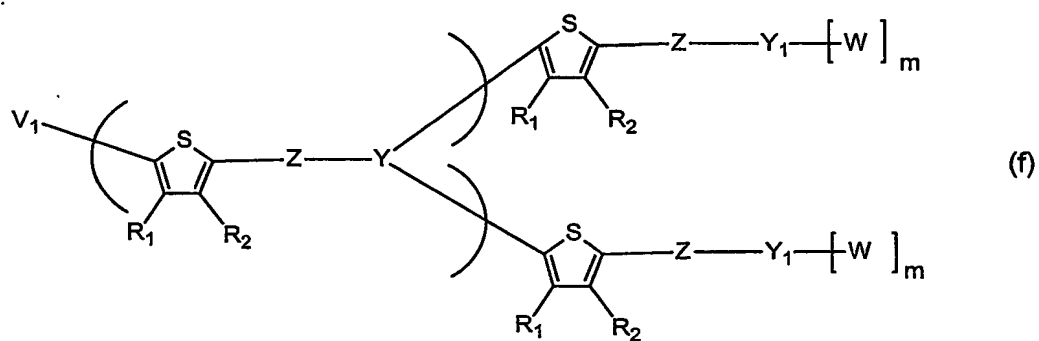
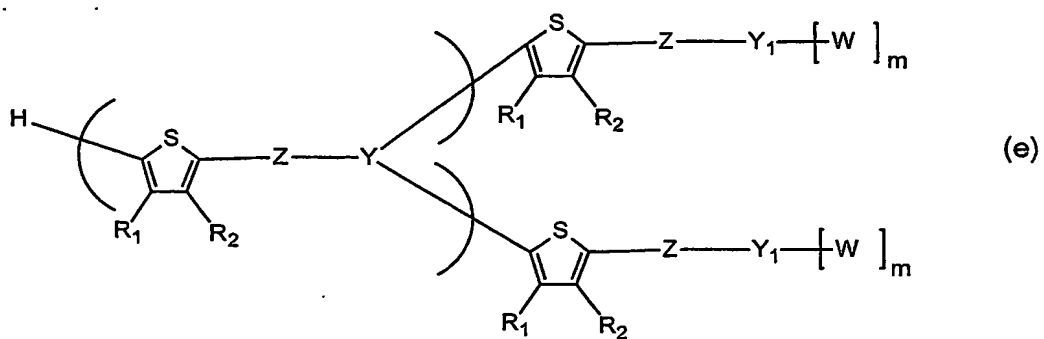


R=メチル, エチル, イソプロピル, ブチル

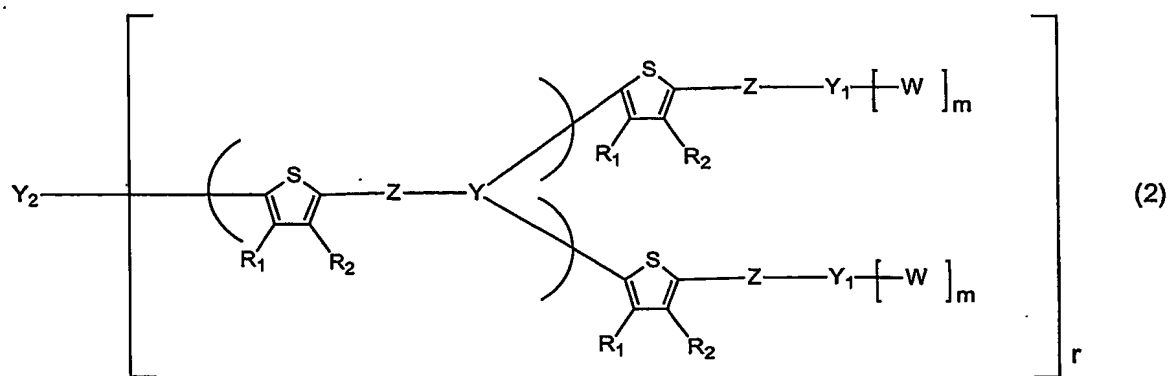


4. 請求の範囲 1～3 の何れかにおいて、前記Suzukiクロスカップリング反応を行う際に用いる化合物のうち的一方がホウ素を含むチオフェン系有機ホウ素化合物の場合、このチオフェン系有機ホウ素化合物を、他方の化合物が含まれる反応系へ、徐々に連続的又は断続的に添加してSuzukiクロスカップリング反応させることを特徴とするデンドリマーの製造方法。

5. 請求の範囲 1～4 の何れかにおいて、前記反応工程 3 により又は前記反応工程 3 を繰り返すことにより得た下記一般式 (e) の化合物のチオフェン環の α 位水素を前記活性基 V_1 に変換して下記化合物 (f) とし、この化合物 (f) とコアとなる Y_2 を有する下記化合物 (g) とを反応させて下記一般式 (2) で表される化合物とする反応工程を具備することを特徴とするデンドリマーの製造方法。



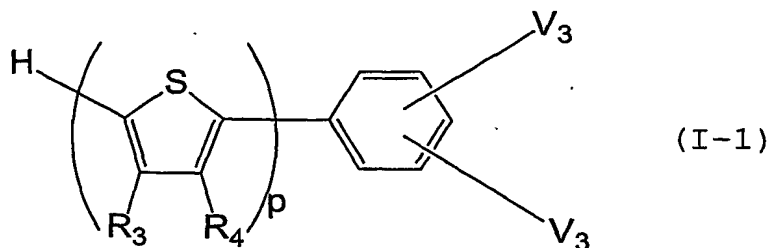
5



(式中、 Y_2 は r 価の有機基を表し、 r は 1 以上の整数である。)

6. チエニレン構造を含む繰り返し構造単位を有するデンドリマーをConver

gent法により製造するデンドリマーの製造方法に用いられるビルディングブロックであり、下記一般式（I-1）で表わされることを特徴とする化合物。



- 5 (上記一般式（I-1）中、pは1～10の整数を表わし、 R_3 、 R_4 は、水素、アルキル基、アルコキシ基から選択される。pが2～10の場合、チエニレンの繰り返し単位ごとに R_3 、 R_4 が異なっても良い。 V_3 は下記グループ5から選択される）。

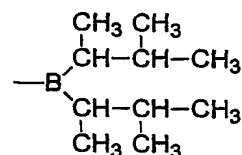
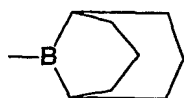
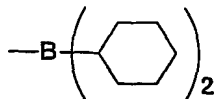
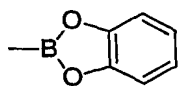
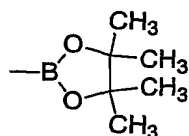
グループ5

Cl, Br, I, $\text{OSO}_2(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})$
 $k=1\sim4$

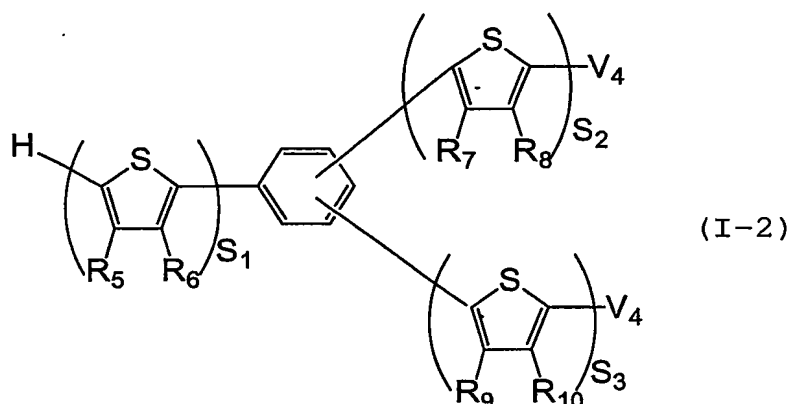
$-\text{B}(\text{OH})_2$

$-\text{B}(\text{OR})_2$

R=メチル, エチル, イソプロピル, ブチル



7. 下記一般式（I-2）で表わされることを特徴とする化合物。



(上記一般式 (I-2) 中、 $S_1 \sim S_3$ は 1~10 の整数を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $R_5 \sim R_{10}$ は、水素、アルキル基、アルコキシ基から選択され、チエニレンの繰り返し単位ごとに $R_5 \sim R_{10}$ が異なっても良い。 V_4 は下記グループ 6 から選択される。)

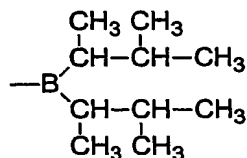
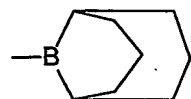
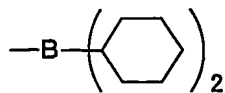
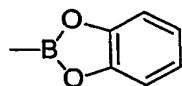
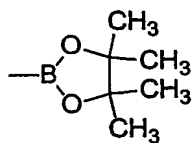
グループ 6

Cl, Br, I

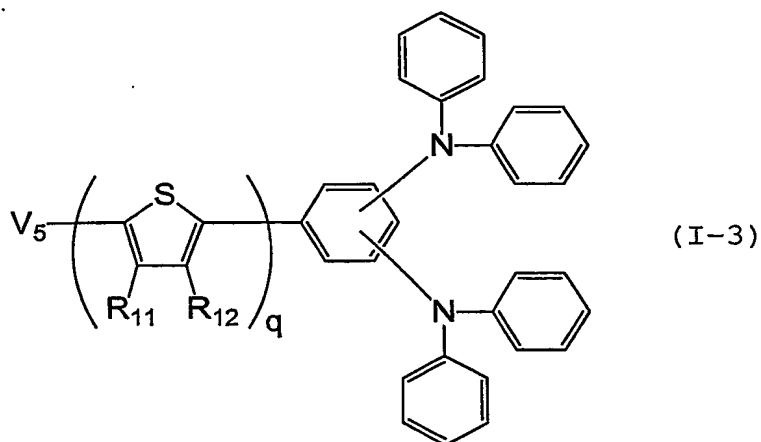
$-\text{B}(\text{OH})_2$

$-\text{B}(\text{OR})_2$

R = メチル, エチル, イソプロピル, ブチル



8. 下記一般式 (I-3) で表わされることを特徴とする化合物。



(上記一般式 (I-3) 中、 q は 1 ~ 10 の整数を表わし、 q が 2 ~ 10 の場合、チエニレンの繰り返し単位ごとに R_{11} , R_{12} が異なっても良い。 V_5 は下記グループ 7 から選択される。)

5

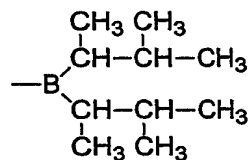
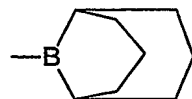
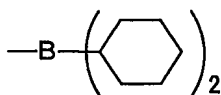
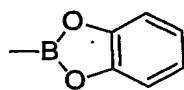
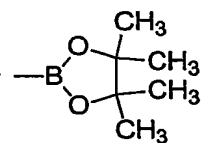
グループ 7

H, Cl, Br, I

$-\text{B}(\text{OH})_2$

$-\text{B}(\text{OR})_2$

R = メチル, エチル, イソプロピル, ブチル

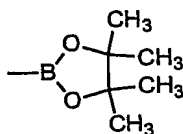


9. チオフェン系有機ホウ素化合物と反応性化合物とをSuzukiクロスカップリング反応させてチオフェン系化合物を得るチオフェン系化合物の製造方法にお

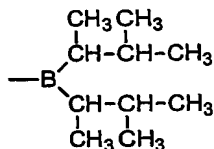
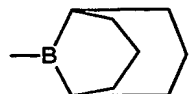
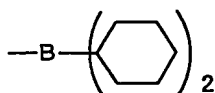
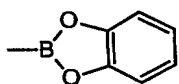
いて、前記反応性化合物が含まれる反応系に、前記チオフェン系有機ホウ素化合物を、徐々に連続的又は断続的に添加してSuzukiクロスカップリング反応させることを特徴とするチオフェン系化合物の製造方法。

10. 請求の範囲9において、前記チオフェン系有機ホウ素化合物が下記グループ1から選択される活性基 V_6 を有し、且つ前記反応性化合物が下記グループ2から選択される活性基 V_7 を有することを特徴とするチオフェン系化合物の製造方法。

グループ1



R=メチル, エチル, イソプロピル, ブチル



グループ2



$$k = 1 \sim 4$$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G61/12, C07D333/18, C07D333/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G61/12, C07D333/18, C07D333/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6025462 A (EIC Laboratories Inc.), 15 February, 2000 (15.02.00), Claims; column 8; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-7, 9-10
A	JP 2002-20740 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims; Par. Nos. [0016] to [0018]; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-10
A	JP 2001-247861 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims; Par. No. [0055] (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

*

Special categories of cited documents:

"A"

document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E"

earlier document but published on or after the international filing date

"L"

document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O"

document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P"

document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September, 2003 (22.09.03)

Date of mailing of the international search report

21 October, 2003 (21.10.03)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08G61/12、C07D333/18、C07D333/20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08G61/12、C07D333/18、C07D333/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI (L)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6025462 A (EIC Laboratories Inc.) 2000.02.15、特許請求の範囲、第8欄、図1-2 (ファミリーなし)	1-7、9-10
A	JP 2002-20740 A (三菱化学株式会社) 2002.01.23、特許請求の範囲、【0016】-【0018、】図1-4 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-247861 A (住友化学工業株式会社)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22.09.03		国際調査報告の発送日 21.10.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦 電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	2001.09.14、特許請求の範囲、【0055】 (ファミリーなし)	